Dynamische ESR-Messungen der Spin-Gitter- und der Spin-Spin-Relaxationszeit mittels Sättigungserholung: Aufbau einer Apparatur und erste Messungen

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der
Abteilung für Physik
und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

Hans-Jürgen Neumann

aus

Bramsche

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0012

Dynamische ESR-Messungen der Spin-Gitter- und der Spin-Spin-Relaxationszeit mittels Sättigungserholung: Aufbau einer Apparatur und erste Messungen

DISSERTATION

zur

Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

der
Abteilung für Physik
und Astronomie

an der Ruhr-Universität Bochum

von

Hans-Jürgen Neumann

aus

Bramsche

Bochum 1982

Dissertation eingereicht am: 10.5.1982
Tag der mündlichen Prüfung: 16.6.1982
Referent: Prof. Dr. A. Redhardt
Korreferent: Prof. Dr. J. Pelzl

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Die phänomenologische Beschreibung der Relaxationseffekte	8
2.1	Die Bloch-Gleichungen	8
2.2	Die allgemeine Lösung der Bloch-Gleichungen	11
2.3	Trennung der T_1, T_2 Signalanteile durch eine Phasentastung	12
2.4	Lösungen für exakte Resonanz	14
2.5	Näherungen für kleine Nachweisleistung	17
2.6	Off-Resonanz Betrachtungen	19
2.7	Oszillationen	21
3.	Theorie des ESR-Signals unter spezieller Berücksichtigung intramolekularer Wechselwirkungen	22
3.1	Zusammensetzung des Gesamthamiltonoperators	23
3.1.1	Zeeman-Wechselwirkung	23
3.1.2	Kernzeeman-Wechselwirkung	23
3.1.3	Wechselwirkung mit dem äußeren Mikrowellenfeld	23
3.1.4	Hyperfeinwechselwirkung	24
3.2	Die Liouville-Gleichung	26
3.3	Absorption von Mikrowellenenergie	27
3.4	Berechnung der Matrixelemente der stochastischen Liouville-Gleichung	29
3.5	Berücksichtigung des molekularen Störfeldes	30
3.6	Zeitabhängige Lösungen	31
4.	Der Aufbau des ESR-Impuls Spektrometers	33
4.1	Das Konzept der Apparatur	33
4.2	Eine Übersicht zum Gesamtaufbau	35
4.3	Die Mikrowellenimpulseinheit	38
4.3.1	Die Justierung der Phasen	39
4.4	Theorie der Mikrowellen-Kompensationsbrücke	40

		Seite
4.4.1	Das erzeugte Spektrum	41
4.4.2	Der Reflexionsfaktor des Resonators	43
4.4.3	Die Rücktransformation der reflektierten Spannung in den Zeitbereich	47
4.4.4	Praktische Konsequenzen zur Verminderung der Totzeit	48
4.5	Die Kompensationsbrücke	52
4.5.1	Der Abgleich der Kompensationsbrücke	55
4.6	Die automatische Frequenzregelung (AFC)	57
4.6.1	Theoretische Grundlagen der AFC	57
4.6.2	Der Aufbau der AFC	62
4.7	Der Signal-Nachweisteil	64
4.7.1	Anforderungen	64
4.7.2	Die phasenkohärente Vorspannung	65
4.7.3	Die Erzeugung der Zwischenfrequenz	67
4.7.4	Die Gleichrichtung	69
4.8	Die Impulssteuerung	71
4.8.1	Einphasenbetrieb	73
4.8.2	Zweiphasenbetrieb	74
4.8.3	Einphasenbetrieb mit 0^{o} und 180^{o} Phasenlage	76
4.9	Bau eines Interfaces zwischen Computer und Peripherie	77
4.9.1	Anforderungen	77
4.9.2	Einsatz des Interfaces	79
4.10	Computerprogramm zur Berechnung der Relaxationszeiten aus einer Exponentialfunktion	79
4.11	Die Temperiereinrichtung	84
5.	Erste T_1-Messungen und erste theoretische Erklärungen	85
5.1	Nitroxylradikale in Flüssigkeiten	85
5.2	Betrachtung der Magnetisierung bei gepulstem Betrieb mit Hilfe der Besetzungszahlen	89
5.3	Beschreibung der Relaxationseffekte durch eine analoge Netzwerktheorie	91

		Seite
5.4	Ein neues dynamisches Verfahren zur Bestimmung von T_2: Berechnung der T_2-Werte aus den Anfangsamplituden nach dem Pumppuls	94
5.5	Messungen am Festkörper: röntgenbestrahlte Aminosäuren	95
5.6	Allgemeines Temperaturverhalten von T_1 in Festkörpern	97
6.	T_1-Messungen an spinmarkiertem Hämoglobin	101
6.1	Das Hämoglobinmolekül	101
6.2	Die Technik der Spinmarkierung	102
6.4	Die Präparation der spinmarkierten Hämoglobinkristalle	104
6.4	T_1-Messung von $MetHb_{SL}$ in wässriger Lösung	104
6.5	T_1-Messung von $MetHb_{SL}$-Pulver	107
6.6	Ergebnisse der T_1-Messungen an $MetHb_{SL}$ und erste Erklärungen	109
6.6.1	Der Einfluß des Wassergehaltes der Probe	109
6.6.2	Die Temperaturabhängigkeit der T_1-Werte im Hb-Pulver	110
6.6.3	Zusammenfassung der T_1-Messungen am Hämoglobin	115
7.	Zusammenfassung	117
8.	Anhang	120
	Literaturverzeichnis	142

1. EINLEITUNG

Die Elektronenspinresonanz (ESR) hat sich seit ihrer Entdeckung im Jahre 1945 als wirkungsvolle Methode zur Erforschung von Struktur und Dynamik von Molekülen erwiesen, sie fand so insbesondere weite Verbreitung in der Biochemie, Biophysik, der Festkörperphysik und ähnlichen Gebieten.

Die gewünschten Informationen gewinnt man bislang bei der ESR in der Regel aus den im "stationären" Betrieb aufgenommenen Spektren, das sind Resonanzspektren der paramagnetischen Probe, die zumeist bei fester Anregungsfrequenz ω_0 und langsam stetig verändertem Magnetfeld H_0 aufgezeichnet werden.

Die Theorie der stationären ESR ist in weitem Bereich heute wohlverstanden, es gelingt mittlerweile bei sehr vielen Substanzen mit Kenntnis ihrer molekularen (magnetischen) Parameter, diese Spektren zu simulieren [1-5], oder umgekehrt aus aufgenommenen Spektren Daten wie z.B. den g- oder A-Tensor der Moleküle zu berechnen [6,7]. Für das Zeitverhalten der Magnetisierung stellte 1946 Felix Bloch [8] ein System gekoppelter Differentialgleichungen für die drei Raumkomponenten der makroskopisch zu beobachtenden Magnetisierung M auf.

Hiermit war die theoretische Grundlage geschaffen für eine nichtstationäre Spektrenanregung, die sich in der verwandten Kernspinresonanz (NMR) seit 1949 zu einem erprobten Verfahren entwickelt hat.

Das Time-Sharing Verfahren und die Fourier-Transformationstechnik mit impulsförmiger Spektrenanregung [1,9] gehören heute in der NMR neben dem stationären (cw) Betrieb zu den Standardmeßverfahren.

Eine analoge Entwicklung fand in der ESR wegen extremer Anforderungen an die Meßapparatur nicht statt. Zwar konnten einige Autoren wie Davis, Strandberg und Kyhl [10] oder Bowers und Mims [11] schon seit 1958 T_1 oder T_2 im Zeitbereich messen, man mußte sich jedoch auf sehr hohe Spinmengen und auf tiefste Temperaturen beschränken. Als Zeitbereichs-Meßmethoden sind hierbei hauptsächlich einmal die Spin-Echo Methode, zum anderen die Sättigungserholung zu nennen, die in der folgenden Zeit von verschiedenen Autoren angewandt werden [12-17]. Bei der Spin-Echo Methode liegt die Hauptschwierigkeit in der exakten Handhabung der sehr kurzen Pulszeiten (10^{-9}...10^{-6} s), das Anwendungsgebiet beschränkt sich bis heute auf Präparate mit einem $T_2 > 10^{-7}$ s, d.h. auf sehr schmale Linien. Eine Anwendung ist nicht möglich auf die relativ breiten inhomogenen Spektren von Biomolekülen in Flüssigkeit oder auf spinmarkierte Systeme [18].

Bei der auch in dieser Arbeit angewandten saturation-recovery Methode ist die Länge des benutzten Pulses in weitem Bereich von untergeordneter Bedeutung, Schwierigkeiten bereitet dagegen die Erzeugung eines langen sättigenden "Pump"-Pulses.

Für dieses Sättigungsverhalten und für die Kinetik bei Sättigungseffekten fand Bloembergen 1948 ein erstes, relativ einfaches Modell (ZZ ≡ Zweizustandsmodell), das z.B. für Flüssigkeiten gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt [19]:

Man betrachtet den Fall einer einfachen ESR-Linie, d.h. den Übergang zwischen zwei Niveaus von Spinbesetzungen n_1 und n_2, die sich im Bolzmann-Gleichgewicht befinden. Die Magnetisierung m_z ist ein Maß für die Besetzungsdifferenz $n_2 - n_1$.

Ein stark sättigender Mikrowellenimpuls (mit $h\nu = \Delta E$) sorgt für

eine (annähernde) Gleichbesetzung des oberen Niveaus ($n_2 \sim n_1$), m_z geht gegen 0.

Am Ende dieses rechteckförmig getasteten Pulses steigt die Magnetisierung mit der charakteristischen Zeitkonstante $\tau_{II} = T_1$ = =Spin-Gitter-Relaxationszeit exponentiell auf den statischen Wert $m_{z\infty}$.

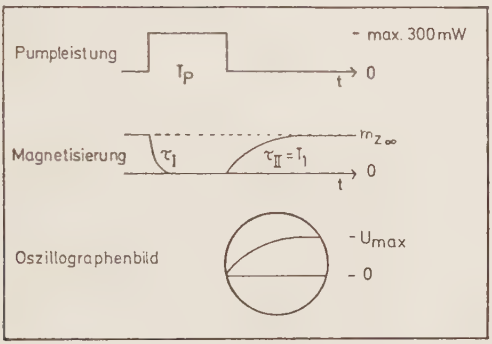


Abb. 1.1
Prinzip der Sättigungserholung zur Messung von T_1

Gemessen wurde in dieser Arbeit das Zeitverhalten nach dem Pump-Puls $t \geq 0$.

Da man m_z nicht direkt messen kann, sondern über die Einstellung der Mikrowellenphasenlage z.B. m_y mißt, ist die Zeitkonstante τ_{II} nicht unbedingt T_1.

In dem ZZ-Modell ist die gemessene makroskopische Magnetisierung $m = m_z$ proportional zur Besetzungsdifferenz der Spinzustände.

Eine Erklärung der Anteile der Magnetisierung in der xy-Ebene, d.h. der T_2-Effekte, ist in diesem Bild nicht ohne weiteres möglich.

Man muß das System der gekoppelten Differentialgleichungen (Blochgleichungen) lösen und findet, daß der T_1-Effekt in vielen praktischen Fällen überlagert ist mit einem T_2-Effekt

(Spin-Spin-Relaxation) [20-23].
Dieses Relaxationsverhalten wurde von früheren Autoren bei ESR-T_1-Messungen vielfach nicht berücksichtigt und führte nur in einigen Sonderfällen ($T_2 \ll T_1$) zu richtigen Ergebnissen.

Eine grundlegende theoretische wie apparative Behandlung dieses Problems wurde erst 1973 von Percival und Hyde [21, 22] vorgenommen, es werden mehrere mögliche Verfahren zur Eliminierung des unerwünschten T_2-Effektes angegeben.
Zwei dieser Maßnahmen, 1) die 90^0 Pumpphaseneinstellung, 2) die Amplitudentastung der Nachweiswelle wurden schon von Hyde als unbefriedigend erkannt, da sie einen eingeschränkten Geltungsbereich haben (homogene Linie) oder eine genaue Kenntnis der H_1-Sättigungs- und Beobachtungsfeldstärke verlangen. Dieses zeigen auch die theoretischen Rechnungen über das Zeitverhalten der Magnetisierung, die analog den Rechnungen von Atkins et al. [22] und Hyde in dieser Arbeit durchgeführt wurden (Kap. 2).

Als wirkungsvollste Methode zur Trennung der T_1- und T_2-Effekte wurde in dieser Arbeit die Methode der Pumpphasentastung gewählt und technisch verbessert. Bei der Pumpphasentastung wird ausgenutzt, daß bei einem phasenkohärenten Spektrometer das T_2-Signal mit der relativen Phasenlage der Pumpleistung das Vorzeichen ändert, das T_1-Signal ist phasenunabhängig.
Will man saturation-recovery Experimente durchführen, ist man bislang gezwungen, sich eine Apparatur selbst zusammenzustellen. Da weder vollständig ausgereifte Schaltungsvorschläge existieren, noch in der Literatur detaillierte Angaben über die schnelle Nachweiselektronik zu finden sind, mußte im Rahmen dieser Arbeit eine Apparatur praktisch vollständig neu konzipiert und

aufgebaut werden.

Prinzipiell wurde das von Hyde vorgeschlagene Konzept eines phasenkohärenten Spektrometers mit Nachweis-Pump- und Vorspannungszweig beibehalten, Verbesserungen wurden jedoch an mehreren Stellen vorgenommen.

Die Einführung zweier getrennt abstimmbarer Pumpzweige ermöglichte - in Verbindung mit einem Mittelwertrechner - die Wahl verschiedener Pulsprogramme (Kap. 4.8). Eine wesentliche Verbesserung besteht darin, hiermit bei gleicher Meßzeit sowohl das T_1- wie auch das T_2-Signal detektieren zu können.

Um das empfindliche Nachweissystem vor der sehr großen Pumpleistung zu schützen, wird in der Literatur oft ein bimodaler Resonator benutzt [24-28]. Bei diesem sind die Eingänge für Pump- und Nachweisleistung um mehr als 50 dB entkoppelt, nur die paramagnetische Probe induziert ein Signal in den Nachweiszweig (Induktionsresonator).

Anstelle eines Bimodalresonators wurde in dieser Arbeit eine symmetrische Mikrowellenkompensationsbrücke verwendet [29] (Kap. 4.5).

Mit einem systematischen und dadurch problemlosen Abgleich dieser Brücke erreicht man eine Unterdrückung der übersteuernden Pumpleistung um $\approx$ 35 dB, eine neuartige automatische Frequenzregelung (AFC) dieser Brückenkompensation regelt Temperatureinflüsse auf die Resonatoren, die bei dem Bimodalresonator ein großes Problem darstellen, über Stunden aus (Kap. 4.6).

Die Funktionsweise dieser Kompensationsbrücke und der AFC werden in der Theorie ausführlich behandelt. Für den elektronischen Nachweis- und Verstärkerteil wurde ein modifiziertes Superhet-

Prinzip gewählt, das den Vorteil einer Signalverstärkung im ZF-Bereich mit einem anschließenden phasenempfindlichen Nachweis verbindet (Kap. 4.7). Bei der Verstärkerelektronik mußte ein erhöhter Aufwand zur Vermeidung von Übersteuerungen durch den Pumppuls - und somit zur Reduzierung der Verstärkertotzeit - getroffen werden. Um die teilweise stark verrauschten Exponentialsignale optimal auszuwerten, wurde eine Datenübertragung zu einem Kleincomputer erstellt (Kap. 4.9), dieser ermöglichte einen Fit mit anschließender graphischer Ergebniskontrolle der Meßwerte (Kap. 4.10).

Hat man erst einmal ein funktionsfähiges ESR-Pulsspektrometer aufgebaut, das mit ausreichender Empfindlichkeit die Detektion von schnellen T_1, T_2 Relaxationsvorgängen ($\leq$ 1 µs) erlaubt, so steht ein großes offenes Anwendungsfeld zur Verfügung, es gibt bislang kaum systematisch durchgeführte ESR-T_1-Messungen, insbesondere keine an Biomolekülen.

An ersten Messungen an Flüssigkeiten und Festkörpern konnte die Temperaturabhängigkeit von T_1 durch in der Literatur vorgeschlagene Relaxationsmodelle erklärt und bestätigt werden (Kap. 5). An freien Radikalen in Flüssigkeiten, die ein Verhalten nach dem BPP-Modell aufweisen, wird eine neue kinetische Methode zur T_2-Messung beschrieben, die mit unabhängigen T_2-Messungen verglichen gute Übereinstimmung zeigt.

Als besonders interessant im Rahmen von Untersuchungen des dynamischen Verhaltens des Hämoglobinmoleküls, die am Institut durchgeführt werden [4, 5, 8], erwiesen sich die am spingelabelten Hämoglobin vorgenommenen T_1-Messungen (Kap. 6).

Die Technik der Spinmarkierung von Biomolekülen ist eine erprobte Methode, durch Anbringen eines paramagnetischen Moleküls,

des Spinlabels, Information über Struktur und Dynamik des Biomoleküles zu gewinnen [30-35].

Speziell beim Hämoglobin konnte durch T_1-Messungen in dieser Arbeit der von Parak [36] und verschiedenen Autoren [37, 38] mit anderen Nachweismethoden gefundene Einfluß des gebundenen Wassers auf die Dynamik des Moleküls bestätigt und qualitativ erklärt werden.

2. Die phänomenologische Beschreibung der Relaxationseffekte

2.1 Die Bloch-Gleichungen

1946 fand Felix Bloch eine formale Beschreibung der magnetischen Eigenschaften eines Ensembles von Kernspins in einem äußeren Magnetfeld [8].

Die Voraussetzungen und der Formalismus laufen bei der Betrachtung von Elektronenspins analog ab und sollen im folgenden dazu dienen, das Zeitverhalten der gemessenen makroskopischen Magnetisierung zu beschreiben.

Man betrachtet ein Ensemble von freien Spins mit einem Drehimpuls $\hbar\vec{I}$ und dem magnetischen Dipolmoment

$$\vec{M} = \gamma\hbar\vec{I} \,, \tag{2.1}$$

mit γ dem gyromagnetischen Verhältnis [1,40].

$$[\gamma = \frac{e}{mc} \quad \text{für Elektronen}]$$

$\vec{m} = \vec{M}/\text{Volumen}$ bezeichnet man als Magnetisierung.

In einem Magnetfeld der Feldstärke H findet man für ein freies magnetisches Moment folgende Bewegungsgleichung:

$$\dot{\vec{m}} = \gamma\vec{m} \times \dot{H} \tag{2.2}$$

Im allgemeinen Fall stellt sich in einem statischen Feld $\vec{H}_o$ in z-Richtung erst nach hinreichend langer Einstellzeit der Spins

$$\vec{m} \xrightarrow{t\to\infty} \vec{m}_\infty = m_{z\infty}\cdot\vec{k} = \chi \cdot\vec{H} \qquad \begin{array}{l}\vec{k} = \text{Einheitsvektor in z-Richtung}\\ \chi = \text{magnetische Suszeptibilität}\end{array} \tag{2.3}$$

eine Gleichgewichtsmagnetisierung $m_{z\infty}$ ein, die durch das Boltzmann-Gleichgewicht bestimmt wird.

Um die Zeitabhängigkeit zu berechnen, macht man folgende Ansätze, die wegen ihrer Einfachheit plausibel erscheinen:

a) die zeitliche Änderung der Magnetisierung ist proportional zur Differenz der momentanen Magnetisierung zum Gleichgewichtsfall $m_{z\infty}$.

$$\dot{m}_z(t) = - \frac{(m_z(t)-m_{z\infty})}{T_1} \qquad (2.4)$$

T_1 longitudinale Relaxationszeit oder Spin-Gitter Relaxationszeit

b) Gibt es aus irgendeinem Grund eine Komponente der Magnetisierung senkrecht zu z, so zerfällt diese durch Wechselwirkung der Spins untereinander.

$$\dot{m}_x = - \frac{m_x}{T_2}$$

$$\dot{m}_y = - \frac{m_y}{T_2} \qquad (2.5)$$

T_2 transversale Relaxationszeit oder Spin-Spin Relaxationszeit

Für die Komponenten gelte das Superpositionsprinzip:

$$\dot{\vec{m}} = \gamma \vec{m} \times \vec{H} - \frac{(m_z-m_{z\infty})\vec{k}'}{T_1} - \frac{m_x\vec{i}'+m_y\vec{j}'}{T_2} \qquad (2.6)$$

$\vec{i}'$, $\vec{j}'$, $\vec{k}'$ sind Einheitsvektoren im Laborsystem.

Da die Spins eine Larmor-Präzession um die Feldrichtung mit $\omega_o = - \gamma H_o$ ausführen, ist es vorteilhafter für die weiteren Betrachtungen, in das mitrotierende Koordinatensystem S überzugehen.

Ein zeitabhängiger Vektor $\vec{A}(t)$ im Laborsystem S' sieht in S folgendermaßen aus [2]:

$$\frac{d\vec{A}'}{dt} = \frac{d\vec{A}}{dt} + (\vec{\omega} \times \vec{A}') \qquad \omega \text{ - Winkelgeschwindigkeit des Koordinantensystems} \qquad (2.7)$$

und für die Magnetisierung aus (2.2):

$$\dot{\vec{m}} = \gamma \vec{m} \times (\vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}) = \gamma \vec{m} \times \vec{H}_{eff} \qquad (2.8)$$

in S erscheint $\vec{H} + \frac{\vec{\omega}}{\gamma}$ als das effektive Feld.

Das Feld $\vec{H}$ setze sich zusammen aus:

a) einem statischen Feld $\vec{H}_o = - \frac{\vec{\omega}_o}{\gamma}$

b) einem RF-Feld $\vec{H}_1 = - \frac{\vec{b}}{\gamma}$

Man erhält in S:

$$\vec{H}_{eff} = (H_o + \frac{\omega}{\gamma})\vec{k} + H_1\vec{i} = \frac{(\omega-\omega_o)\vec{k} - b\vec{i}}{\gamma} \qquad \vec{i},\vec{j},\vec{k} \text{ Einheitsvektoren in S} \qquad (2.9)$$

Hiermit wird (2.6) im gedrehten System S zu:

$$\dot{\vec{m}} = \vec{m} \times ((\omega-\omega_o)\vec{k} - b\vec{i}) - \frac{(m_z - m_{z\infty})\vec{k}}{T_1} - \frac{m_x\vec{i} + m_y\vec{j}}{T_2}$$

mit $\delta_\omega = \omega - \omega_o$; $\omega_1 = 1/T_1$; $\omega_2 = 1/T_2$

und $b = - \gamma H_1$ lautet die Komponentendarstellung:

$$\begin{aligned} \dot{m}_x &= - \omega_2 m_x + \delta\omega\, m_y \\ \dot{m}_y &= - \delta_\omega m_x - \omega_2 m_y + b m_z \\ \dot{m}_z &= - b\, m_y - (m_z - m_{z\infty})\omega_1 \end{aligned} \qquad (2.10)$$

oder die Matrixdarstellung der Bloch-Gleichung:

$$\dot{m} = \omega_1 m_\infty - Im \tag{2.11}$$

mit

$$I = \begin{pmatrix} \omega_2 & -\delta_\omega & 0 \\ \delta_\omega & \omega_2 & -b \\ 0 & b & \omega_1 \end{pmatrix} \tag{2.12}$$

In dieser Darstellung sind m, $\dot{m}$ und m_∞ Spaltenvektoren [22].

2.2 Die allgemeine Lösung der Bloch-Gleichung

a) Eine (triviale) Lösung von (2.11) erhält man für $\dot{m}(t) = 0$

$$\dot{m}(t) = \omega_1 I^{-1} m_\infty = \text{const.}$$

b) $\dot{m}(t) \neq 0$

Mit dem Verfahren der Trennung der Variablen (s. A 1) erhält man

$$m(t) = \exp(-It)\cdot(m(0)-\omega_1 I^{-1} m_\infty) + \omega_1 I^{-1} m_\infty \tag{2.13}$$

Bei dieser Gleichung erscheint die Matrix I im Exponenten. Kennt man die Matrix U, die I diagonalisiert, so sind die Diagonalelemente von I die Eigenwerte λ_m

$$(u^{-1} I u)_{mn} = \lambda_m \delta_{mn} \tag{2.14}$$

und

$$(u^{-1} e^{It} u)_{mn} = e^{\lambda_m} \delta_{mn}$$

Gl. (2.13) wird somit zu [21]:

$$m_q(t) = \sum_{jk} u_{kj}^{-1} u_{qk} m_j(0) \exp(-\lambda_k t) + \sum_k u_{k3}^{-1} u_{qk} \frac{\omega_1}{\lambda_k} m_{z\infty}(1-\exp(\lambda_k t)) \tag{2.15}$$

Bei dieser formalen Lösung kennt man zunächst weder die Matrixelemente von U noch die Eigenwerte λ explizit.
Im folgenden werden einige Sonderfälle dieser Gleichung gelöst, weiterhin kann man erkennen, welche apparativen Maßnahmen für die Bestimmung von T_1, T_2 nötig sind, da in dieser Gleichung noch beide Relaxationsvorgänge gemischt auftreten. Als erstes wird daher das auch in dieser Arbeit verwendete Verfahren der Phasentastung zur Trennung der T_1, T_2-Effekte beschrieben.

2.3 Trennung der T_1, T_2-Signalteile durch eine Phasentastung

Die Anfangsmagnetisierung in (2.15) hat im allgemeinsten Fall im rotierenden Koordinatensystem S eine willkürliche Größe und Richtung

$$m(0) = \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} m_{z\infty} \qquad (2.16)$$

Diese Richtung wird jedoch durch die Phasenlage des H_1-Nachweisfeldes (relativ zur Phasenlage der Vorspannung an der Empfangsdiode) festgelegt.
Legt man die Phase $\varphi = 0$ durch die Phasenlage eines "Nachweis"-Feldes fest, so stellt sich in einem "Pump"-Feld der Phase φ nach genügend langer Zeit folgende Magnetisierung ein (zur Pulsdauer T_p siehe Kap. 5.3).

$$\text{a)} \quad m(0^0) = m_{z\infty} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} = m^+(o)$$

$$\text{b)} \quad m(180^0) = m_{z\infty} \begin{pmatrix} -x_0 \\ -y_0 \\ z_0 \end{pmatrix} = m^-(o) \qquad (2.17)$$

Für das Zeitverhalten nach dem Abschalten des Pumpfeldes erhält man mit (2.15) und der Anfangsmagnetisierung $m(0) = m^{\pm}(0)$:

$$m_q^{\pm}(t) = m_{z\infty} \sum_k \{ (\pm u_{k1}^{-1} u_{qk} x_o \pm u_{k2}^{-1} u_{qk} y_o + u_{k3}^{-1} u_{qk} z_o) \cdot \exp(-\lambda_k t) + u_{k3}^{-1} u_{qk} (\frac{\omega_1}{\lambda_k}) [1-\exp(-\lambda_k t)] \} \quad (2.18)$$

Eine Addition der Signale nach einem 0^o oder 180^o Puls liefert:

$$m_q^{+}(t) + m_q^{-}(t) = \sum_k u_{k3}^{-1} u_{qk} z_o \cdot \exp(-\lambda_k t) + u_{k3}^{-1} u_{qk} (\frac{\omega_1}{\lambda_k}) [1-\exp(-\lambda_k t)]$$

$$m_q^{+}(t) + m_q^{-}(t) = 2 m_{z\infty} \sum_k u_{k3}^{-1} u_{qk} \{ (z_o - \frac{\omega_1}{\lambda_k}) \exp(-\lambda_k t) + \frac{\omega_1}{\lambda_k} \} \quad (2.19)$$

Man erhält das saturation recovery Signal, das nur Aussagen über z-Komponenten enthält und eine Berechnung von $T_1 = 1/\omega_1$ ermöglicht.
Bei einer Subtraktion von $m_q^{+}(t)$ und $m_q^{-}(t)$ ergibt sich:

$$m_q^{+}(t) - m_q^{-}(t) = 2 m_{z\infty} \sum_k \{ u_{k1}^{-1} u_{qk} x_o + u_{k2}^{-1} u_{qk} y_o \} \cdot \exp(-\lambda_k t) \quad (2.20)$$

das free-induction-decay Signal, das die Anteile senkrecht z enthält.

Experimentell bedeutet dieses: Das T_1-Signal ist unabhängig von der Phasenlage φ des Pumpfeldes, während das T_2-Signal bei einer Phasenänderung von $\varphi = 0^o$ auf $\varphi = 180^o$ das Vorzeichen umkehrt. Dieses Verhalten macht man sich mit der Technik der Phasentastung zunutze, wie mit folgendem Schema deutlich wird:

(I)	0^o Pumppuls	$\Rightarrow$	T_1-Signal + T_2-Signal
(II)	180^o Pumppuls	$\Rightarrow$	T_1-Signal - T_2-Signal
(I) + (II)		$\Rightarrow$	T_1-Signal (mit doppelter Ampl.)
oder			
(I) - (II)		$\Rightarrow$	T_2-Signal (mit doppelter Ampl.)

Abb. 5.2 zeigt die praktische Anwendung dieser Technik am Beispiel von Messungen, die in dieser Arbeit an Galvinoxyl in Heptan vorgenommen wurden. Der Erfolg ist hier deutlich sichtbar, weil sich T_1 und T_2 um den Faktor > 10 unterscheiden.

2.4 Lösungen für exakte Resonanz

Für den allgemeinen Fall läßt sich ein einfacher analytischer Ausdruck für u, u^{-1} in Gl. (2.15) nicht finden.
Es ist jedoch möglich, für einige Sonderfälle und Randbedingungen Lösungen anzugeben [46, 22] und das Experiment dahingehend auszurichten:
Gesucht werden die Eigenwerte der Diagonalmatrix I.

$$\{u^{-1}\ I\ u\}_{mn} = \lambda_m\ \delta_{mn}$$

Bei exakter Resonanz wird $\delta_\omega = 0$ und I:

$$I = \begin{pmatrix} \omega_2 & 0 & 0 \\ 0 & \omega_2 & -b \\ 0 & b & \omega_1 \end{pmatrix} \qquad (2.21)$$

Für eine Matrix dieser Form gibt es eine bekannte allgemeine Lösung:

$$U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & b & x \\ 0 & x & b \end{pmatrix} \qquad U^{-1} = \Delta^{-1} \begin{pmatrix} \Delta & 0 & 0 \\ 0 & b & -x \\ 0 & -x & b \end{pmatrix}$$

Δ ergibt sich aus der Invertierung von U zu:

$\Delta = b^2 - x^2$, x ist zunächst unbekannt.

Die Eigenwertgleichung (2.14) wird nur erfüllt, wenn

$$\det \{ I_{mn} - \lambda_1 \delta_{mn} \} = 0 \qquad \text{(s. A 2)} \qquad (2.22)$$

Es muß also gelten:

$$\begin{vmatrix} (\omega_2-\lambda) & 0 & 0 \\ 0 & (\omega_2-\lambda) & -b \\ 0 & b & (\omega_1-\lambda) \end{vmatrix} = 0 \qquad (2.23)$$

Die Säkulargleichung

$$(\omega_2-\lambda) \cdot \{ (\omega_2-\lambda) \cdot (\omega_1-\lambda) + b^2 \} = 0$$

hat folgende Lösung:

1. Lsg.: $\lambda_1 = \omega_2$ (diese Lsg. erkennt man auch schon an dem Element I_{11})

2. Lsg.: $\omega_2\omega_2 - \omega_2\lambda - \omega_1\lambda + \lambda^2 + b^2 = 0$

$$\lambda^2 - (\omega_1+\omega_2)\lambda + \omega_1\omega_2 + b^2 = 0$$

$$\lambda_{2,3} = \frac{\omega_1+\omega_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(\omega_1+\omega_2)^2 - 4\omega_1\omega_2 - 4b^2}{4}}$$

$$\lambda_{2,3} = \frac{\omega_1-\omega_2}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_1-\omega_2)^2 - 4b^2} \qquad (2.24)$$

$$= a \pm \varphi$$

Als nächstes lassen sich die Elemente der Diagonalisierungsmatrix berechnen:

x berechnet sich z.B. aus dem Element I_{32}' (s. A 3)

zu: $x = \omega_2 - \lambda_2 = \lambda_3 - \omega_1$

Mit Kenntnis der Eigenwerte λ_μ und den Elementen $u_{\mu\nu}$, $u_{\mu\nu}^{-1}$ läßt sich die allgemeine Lösung der Bloch-Gleichung für $\delta_\omega = 0$ (Resonanz) nach (2.15) für die y-Komponente schreiben:

$$\begin{aligned} m_y(t)/m_{z\infty} = \Delta^{-1} \cdot \{ & e^{-\lambda_2 t} \cdot (b^2 m_2(0) - x\, b\, m_3(0)) \\ & + e^{-\lambda_3 t} \cdot (x\, b\, m_3(0) - x^2 m_2(0)) \\ & + bx(\omega_1/\lambda_3)\, m_{z\infty}(1-e^{\lambda_3 t}) - bx(\omega_1/\lambda_2)\, m_{z\infty}(1-e^{-\lambda_2 t})\} \end{aligned} \qquad (2.25)$$

mit $m(0) = \begin{Vmatrix} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{Vmatrix} m_{z\infty}$.

Nach Einsetzen von $\lambda_1 = \omega_2$

$\lambda_2 = a + \varphi$

$\lambda_3 = a - \varphi$ erhält man (s. A 4):

$$\begin{aligned} m_y(t)/m_{z\infty} = \Delta^{-1} \cdot \exp(-at) \{ & y_0(b^2 e^{-\varphi t} - x^2 e^{\varphi t}) \\ & - z_0 bx(e^{-\varphi t} - e^{\varphi t}) \\ & + \omega_1 bx(\frac{e^{-\varphi t}}{\lambda_2} - \frac{e^{\varphi t}}{\lambda_3} - \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3})\} \end{aligned} \qquad (2.26)$$

Für diesen Nachweis im Linienzentrum $\delta\omega = 0$ existieren zwei weitere Verfahren, um sr- und fid-Signale zu trennen.

a) In (2.26) taucht keine Komponente x_0 auf.

Es wurde $m_y(t)$ berechnet, weil man diesen Teil bei geeigne-

ter Wahl der Nachweisphasenlage bestimmen kann ($\varphi_{Nachw.} = 0^o$ ≡ amplitudenempfindlich). Man sieht aus (2.26), daß auch für spätere Zeiten $t \neq 0$ kein Term x_o hinzukommt.
Man kann daher seine Pumpphase φ_{pump} so wählen, daß die Projektionen von m_x, m_y senkrecht zur Nachweisrichtung stehen ($\varphi_{pump} = 90^o \rightarrow$ Dispersionseinstellung des Pumpfeldes).
Es ist klar, daß dieses Vorgehen nur bei einem phasenkohärenten Spektrometer ($\varphi_{Nachw.}/\varphi_{pump}$ = const.) durchzuführen ist.
In diesem Fall detektiert man nur das saturation-recovery Signal.

b) Detektiert man nach dem Pump-Puls das Signal ohne Nachweisleistung ($b = 0$), so erhält man aus (2.26):

$$m_y(t)/m_{z\infty} = + \frac{1}{x^2} e^{-at} \cdot y_o x^2 e^{\varphi t} = y_o e^{-\lambda_3 t} \qquad (2.27)$$

das fid-Signal.
Subtraktion von (2.26) ($b > 0$) und (2.27) liefert wieder das sr-Signal. Dieses kann durchgeführt werden mit einer Diodentaktung der Nachweisleistung (observe chopper).

2.5 Näherungen für kleine Nachweisleistung

Ist die Nachweisleistung hinreichend klein, so daß $(\omega_1-\omega_2)^2 \gg 4b^2$ gilt, läßt sich für φ aus (2.26) folgende Näherungsform angeben (s. A 5):

$$\varphi = \frac{1}{2}(\omega_2-\omega_1) - b^2/(\omega_2-\omega_1) \qquad (2.28)$$

Mit weiteren Näherungen für $\lambda_{2,3}$, x, Δ wird Gl. (2.26) mit folgenden Abkürzungen etwas übersichtlicher (s. A 6):

$$k = e^{-t/T_2} \quad ; \quad l = e^{-(1/T_1+b^2T_2)t}$$

$$m_y(t)/m_{z\infty} = y_0 \cdot k + bT_2 \{(z_0 - \frac{1}{1+b^2T_1T_2}) l - z_0 k + 1/1-b^2T_1T_2)\} \qquad (2.29)$$

An dieser Formel kann man leicht nachprüfen, daß die Taktung der Nachweisleistung (observe chopper) auch für den in der Praxis angewandten Fall b > 0 funktioniert. Für den Grenzfall b = 0 erhält man das aus (2.27) bekannte Ergebnis: $m_y(t)/m_{z\infty} = y_0 e^{-t/T_2}$, das fid-Signal.

Für z = 0 bei einem exakten 90° Pump-Puls und sehr kleiner Nachweisleistung $b^2T_1T_2 \ll 1$ wird (2.29):

$$m_y(t)/m_{z\infty} = y_0 \cdot k - bT_2 \exp-(1/T_1+b^2T_2) \qquad (2.30)$$

Das gesuchte sr-Signal ergibt sich im Chopperbetrieb hier als der zweite Term von (2.30). Man beachte, daß der exponentielle Abfall nicht einfach mit T_1 geht, die Größe b muß bekannt sein.

Da bei der observe-chopper Methode zu viele Voraussetzungen eingehen, die in der Praxis schwer zu erfüllen sind, wird in neueren Arbeiten der Phasentastmethode der Vorzug gegeben.

2.6 Off-Resonanz Betrachtungen

Für den allgemeinen Fall $\delta\omega \neq 0$ wurden bislang, soweit bekannt ist, die Eigenwerte noch nicht analytisch berechnet, hierzu gibt es lediglich numerische Methoden.

Sehr ausführliche Rechnungen wurden jedoch von Atkins et al. [22, 46] für den Sonderfall $T_1 >> T_2$ und $b^2 >> \omega_2{}^2$, d.h. kleiner Nachweisfeldstärke, durchgeführt.

Dazu sind wieder die Eigenwerte von I

$$I = \begin{pmatrix} \omega_2 & -\delta\omega & 0 \\ \delta\omega & \omega_z & -b \\ 0 & b & \omega_1 \end{pmatrix} \quad \text{zu bestimmen.}$$

Analog (2.22): $\det\{I_{mn} - \lambda_e \delta_{mn}\} = 0$ erhält man:

$$\begin{vmatrix} (\omega_z - \quad) & -\delta\omega & 0 \\ \delta\omega & (\omega_z - \lambda) & -b \\ 0 & b & (\omega_1 - \lambda) \end{vmatrix} = 0 \qquad (2.31)$$

Mit $\omega_2 >> \omega_1$, $b^2 << \omega_2{}^2$ und $(\omega_1 - \lambda) << \omega_2$ ergibt sich eine Lösung der kubischen Gleichung (2.31) (s. A 7):

$$\lambda_1 = \{\omega_1\omega_2{}^2 + \omega\delta\omega^2 + \omega_2 b^2\}/(\omega_2{}^2 + \delta\omega^2) \qquad (2.32)$$

Aus Größenabschätzung der Diskriminante des Gleichungssystems (2.31) geht hervor, daß eine (gefundene) reelle Lösung und zwei konjugiert komplexe Lösungen existieren. Hat man jedoch eine Lösung gefunden, kann man den Grad der Gleichung um eins reduzieren und findet:

$$\lambda_{2,3} = \omega_2 \mp i\delta\omega \qquad (2.33)$$

Atkins et al. berechnen jetzt noch die Diagonalisierungsmatrizen

U und U^{-1}. Nach bekannter Art (Abschnitt 4) läßt sich nach (2.15) $m_y(t)$ bestimmen.

$$
\begin{aligned}
m_y(t)/m_{z\infty} = \quad & (y_0 \cos \delta\omega t - x_0 \sin \delta\omega t \cdot) \cdot e^{-t/T_2} && 1) \\
& -a(\quad \cos \delta\omega t - \delta\omega T_2 \sin \delta\omega t)\, e^{-t/T_2} && 2) \\
& +a(\qquad z_0 - 1 \qquad)\, e^{-t/T_1} && 3) \\
& +a && 4)
\end{aligned}
\qquad (2.34)
$$

mit $a = \dfrac{bT_2}{1+\delta\omega^2 T_2^2}$. Die oszillierenden Terme 1) und 2) ergeben sich als Folge der komplexen Wurzeln λ_2, λ_3.

An dieser Gleichung für $m_y(t)$ erkennt man:

a) Das in Kap. 2.4 angesprochene Verfahren, im Linienzentrum $\delta\omega = 0$ mit einer 90^o Phasenlage der Nachweiswelle das fid-Signal zu eliminieren, funktioniert bei endlichen $\delta\omega \neq 0$ nicht. Term 1) in (2.34) enthält dann sowohl x_0 als auch y_0 Anteile. Das Verfahren ist deshalb z.B. bei sich überlappenden Linien (inhomogener Fall) ungeeignet. Deshalb wird von Hyde auch im Spektrometer der Einsatz kombinierter Verfahren vorgesehen.

b) Die Verfahren der Phasen- und Amplitudentastung sind beide geeignet, Term 1) in (2.34) zu unterdrücken.
Zu dem gewünschten sr-Signal (Term 3) kommt jedoch noch ein mit e^{-t/T_2} gedämpfter Oszillationsanteil hinzu. Dieser Term 2) stammt von der Restmagnetisierung in z-Richtung am Ende des Pump-Pulses.
Er verschwindet bei Resonanz $\delta\omega = 0$.

2.7 Oszillationen

Mit $\varphi = \frac{1}{2}\{(\omega_1-\omega_2)^2-4b^2\}^{1/2}$ erwartet man in Gl. (2.26) in Resonanz Oszillationen, wenn $b > (\omega_1-\omega_2)/2$, d.h. bei großer Nachweisfeldstärke.

Gl. (2.34) zeigt, daß jedoch auch außerhalb Resonanz unabhängig von b Oszillationsanteile auftauchen, die in der Amplitude und Frequenz von $\delta\omega$ abhängen.

Die Minimalisierung dieses Oszillationsanteiles ist also eine Methode, um exakte Resonanz einzustellen, wenn man im Zeitbereich $m_y(t)$ ohne Aufadditionen auf einem Oszillographen hinreichend großer Amplitude sichtbar machen kann und man eine einzelne homogene Linie betrachtet.

3. Theorie des ESR-Signals unter spezieller Berücksichtigung intramolekularer Wechselwirkungen

Die in Kap. 2 abgeleiteten Relaxationsvorgänge beschreiben lediglich ein phänomenologisches Zeitverhalten, die Relaxationszeiten T_1, T_2 gingen als Eingangsparameter in das Bloch-Modell ein.

Gar nicht zu erklären mit diesem Modell sind z.B. die Temperatur- oder Konzentrationsabhängigkeit der Relaxationszeiten. Hierzu gibt es einige frühe, halbklassische Ansätze z.B. von Scott et al. [15], von Bowers et al. [11] oder später von Krüger [12, 92].

Eine erste, vollständige quantenmechanische Darstellung des Problems stammt von Freed [4, 18, 93].

Obwohl Spektrensimulation und Spektren-Fit nach seinen Rechnungen bei der stationären ESR auch bei komplizierten Spektren erfolgreich sind [5, 7], lassen sich bislang die Relaxationszeiten T_1, T_2 nicht formelmäßig vollständig erfassen.

Erste Ergebnisse von Freed liegen für einfache Fälle (z.B. Zwei-Zustandssysteme) vor [43], die Grundlagen hierzu werden in Kap. 3.6 kurz vorgestellt.

Man betrachtet das ungepaarte Elektron eines Spinsystems mit $S = 1/2$ und interessiert sich für die Wechselwirkung mit äußeren und inter- und intramolekularen Feldern.

Gesucht wird also ein Hamilton-Operator $H(t)$, der das Spinsystem möglichst vollständig beschreibt.

3.1 Zusammensetzung des Gesamthamiltonoperators [4, 5]

3.1.1 Zeeman-Wechselwirkung

In einem äußeren Magnetfeld $\vec{H}$ kann ein Elektron die Zustände $|\pm 1/2\rangle \equiv |\pm\rangle$ annehmen, d.h. $m_s = \pm 1/2$, der Hamilton Operator lautet mit $\vec{B} = (0, 0, B_o)$, $\vec{B} = \mu_o \vec{H}$, und $\beta_e = \frac{e\hbar\mu_o}{2m}$

$$H_Z = \beta_e B_o \; g_e S_z \tag{3.1}$$

wobei g_e der g-Faktor oder hier im Fall von Anisotropie der g-Tensor ist [47].

Im Laborsystem erhält man damit:

$$H_Z = \beta_e B_o \; (g_{zx}S_x + g_{zy}S_y + g_{zz}S_z) \tag{3.2}$$

3.1.2 Kernzeeman-Wechselwirkung

Für den Kernspin gibt es analog dem Kernzeemanterm:

$$H_{ZK} = g_K \beta_K \sum_i B_o I_{zi} \tag{3.3}$$

Summiert wird über alle beteiligten Kernspins.

3.1.3 Wechselwirkung mit einem äußeren Mikrowellenfeld

Man betrachtet ein senkrecht zu H_o eingestrahltes Feld $H_1(t)$ als Überlagerung zweier zirkular polarisierter Felder.

$$B_1(t) = 1/2 \qquad B_1(\cos\omega t \vec{e}_x + \sin\omega t \vec{e}_y)$$

Das liefert für den Hamiltonoperator H_{MW}

$$H_{MW} = 1/2 g_e \beta_e B_1 (S_x \cos\omega t + S_y \sin\omega t) \tag{3.4}$$

Mit den Auf- und Absteigeoperatoren:

$$S\pm = S_x \pm iS_y$$

mit der Wirkung des Spinumklappens der up- und down-Zustände:

$S\pm \,|\mp\rangle = |\pm\rangle$ erhält man für (4)

$$H_{MW} = 1/2 g_e \beta_e B_1 (S_+ e^{-i\omega t} + S_- e^{i\omega t}) \qquad (3.5)$$

3.1.4 Hyperfein-Wechselwirkung

In einem äußeren Magnetfeld darf der Kernspin 2I+1 Orientierungen einnehmen. Der Hamiltonoperator setzt sich zusammen aus:

H_{hf1} der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernspin

H_{hf2} der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung, eine Folge der endlichen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons am Orte des Kerns (nur für s-Elektronen).

$$H_{hf} = H_{hf1} + H_{gf2} = \vec{I}\, A\, \vec{S} \qquad (3.6)$$

A = Tensor der Hyperfein-Wechselwirkung

Vernachlässigt werden Terme der Elektron-Elektron Dipolwechselwirkung und der Spin-Spin-Austauschwechselwirkung, diese Terme werden bei Biradikalen oder sehr hohen Spinkonzentrationen benötigt.

Der resultierende Hamiltonoperator zusammengesetzt aus 3.1.2-3.1.4 lautet:

$$H = H_Z + H_{ZK} + H_{MW} + H_{hf} \qquad (3.7)$$

Man trennt die isotropen und anisotropen Anteile:

$$H = H_o + H_1(\Omega) + \varepsilon(t) \qquad (3.8)$$

Hierbei bedeuten:

a) $H_o = g_e\beta_e B_o S_z + g_N\beta_N B_o I_z + a\vec{I}\cdot\vec{S}$

Der Term mit $B_o I_z$ ist nur für die NMR interessant, die übrigen Teile von H_o bewirken folgende Aufspaltung (Aufhebung der Entartung):

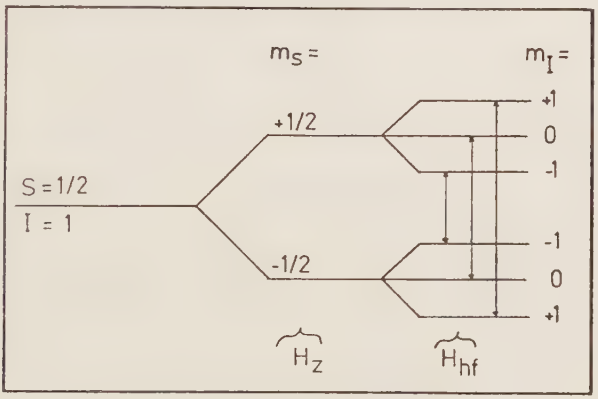


Abb. 3.1
Typische Hyperfeinaufspaltung bei Stickstoffradikalen

Erlaubt sind nur die Übergänge mit $\Delta m_I = 0$, womit man z.B. die drei Linien bei geringen Konzentrationen von Stickstoffradikalen (I=1) in Flüssigkeiten (s. Abb. 3.1) erhält.

b) $\varepsilon(t) = H_{MW}$ (das eingestrahlte Mikrowellenfeld)

c) In $H_1(\Omega)$ sind alle anisotropen Anteile von H_Z, H_{ZK}, H_{hf} enthalten, die hier nur vom Raumwinkel Ω abhängen, wobei Ω eine stochastische Variable ist. $H_1(\Omega)$ ist

als Störung durch die Molekülrotation auf den Spin aufzufassen.

3.2 Die Liouville-Gleichung

Ist ρ die Dichtematrix des Spinsystems, so gilt:

$$\dot{\rho} = -i[H, \rho] \tag{3.9}$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\Omega, t)$ der Zufallsvariablen Ω sei die eines Markoff-Prozesses, für die gilt:

$$P(\Omega_1 t_1, \ldots, \Omega_{n-1} t_{n-1} | \Omega_n t_n) = P(\Omega_{n-1} t_{n-1} | \Omega_n t_n) \tag{3.10}$$

D.h. die Wahrscheinlichkeit für den nächsten Zustand $\Omega_n t_n$ ist ausschließlich abhängig vom momentanen Zustand $\Omega_{n-1} t_{n-1}$.
Für $\dot{P}$ gilt dann:

$$\dot{P}(\Omega,t) = -\Gamma_\Omega P(\Omega,t) \qquad \text{Master-Gleichung eines Markoff-Prozesses} \tag{3.11}$$

mit Γ_Ω, dem zeitabhängigen, linearen Markoff-Operator.
Für den Erwartungswert $\bar{\rho}$ gilt somit für den Markoff-Prozess:

$$\bar{\rho} = \int d\rho \; \rho P(\Omega,\rho,t) \tag{3.12}$$

Unter der Annahme, daß die Variable Ω unabhängig von ρ ist, erhält man aus den Gleichungen 3.9/3.11 die kombinierte Bewegungsgleichung:

$$\dot{\bar{\rho}} = -i\,[H,\bar{\rho}] - \Gamma_\Omega \bar{\rho} \qquad \text{stochastische Liouville-Gleichung} \tag{3.13}$$

D.h. zu dem quantenmechanischen Term ist noch ein klassisch zu beschreibender (Zufalls-) Term hinzugekommen.

$$d\rho = (d\rho)_{QM} + (d\rho)_{stochastisch} \tag{3.14}$$

3.3 Absorption von Mikrowellenenergie

Sucht man für eine physikalische Größe (Observable A) den Erwartungswert $\bar{A}$, so bildet man mit dem statistischen - oder Dichteoperator

$$\bar{A} = Tr(A \cdot \rho) \tag{3.15}$$

Interessiert man sich für die Energieaufnahme eines Spinsystems in der Resonanz mit einem Mikrowellenfeld $\vec{B}_1(t)$, so erhält man [1, S. 48]:

$$P = - \vec{m} \frac{d\vec{B}_1(t)}{dt} \tag{3.16}$$

Mit N der Gesamtspinkonzentration schreibt man die zu S± analogen makroskopischen Operatoren [4]:

$$m\pm(t) = N\hbar\gamma S\pm \tag{3.17}$$

Mit dem Mikrowellenfeld aus (3.5) wird somit:

$$P = - \tfrac{1}{2} N\hbar i\omega\gamma B_1 Tr(S_+\rho e^{i\omega t} - S_-\rho e^{i\omega t}) \tag{3.18}$$

mit der Abkürzung:

$$\tfrac{1}{2} N\ \gamma\omega B_1 = d$$

$$P = -id\hbar[\langle +|\underbrace{S_+}_{1}|-\rangle \langle -|\rho|+\rangle e^{-i\omega t} - \langle -|\underbrace{S_-}_{1}|+\rangle \langle +|\rho|-\rangle\ e^{i\omega t}]$$

$$= -id\hbar[\langle -|\rho|+\rangle\ e^{-i\omega t} - \langle +|\rho|-\rangle\ e^{i\omega t}] \tag{3.19}$$

und wegen:

$$\lambda - \lambda^* = 2i\lambda''$$

$$P = -2id\hbar \mathrm{Im}[\langle -|\rho|+\rangle e^{-i\omega t}] \qquad (3.20)$$

Man beachte, daß der Meßeffekt $P=\dot{E}$ durch einen Imaginärteil hervorgerufen wird, dessen Bedeutung später diskutiert werden soll. Anstelle der Dichte ρ betrachtet man die Differenzmatrix χ zum Gleichgewichtsfall

$$\chi = \rho - \rho_0$$

und führt hiermit eine Fouriertransformation durch, um den oszillierenden Term $e^{-i\omega t}$ zu eliminieren:

$$\chi_\lambda = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{ni\omega t} \left(Z_\lambda(n)' + iZ_\lambda(n)''\right) \qquad (3.21)$$

mit $Z^{(n)}$, den komplexen Fourierkoeffizienten, die zeitunabhängig sind, λ bezeichnet den betrachteten Übergang (mit Kernspin). Die Terme mit $n\neq 1$ oszillieren im mitrotierenden Koordinatensystem und mitteln sich so zeitlich heraus (d.h. man detektiert die Grundwelle $n=1$):

$$P_\lambda = 2\, d\, Z_\lambda^{(1)}'' \qquad (3.22)$$

hierbei ist

$$Z_\lambda^{(1)} = \int d\Omega\, P_0(\Omega) Z_\lambda^{(1)''}(\Omega)$$

der Gleichgewichtsmittelwert.

3.4 Berechnung der Matrixelemente der stochastischen Liouville-Gleichung

Die stochastische Liouville-Gl. (3.13) schreibt sich jetzt mit χ und allen Einzeltermen von H [4]:

$$\frac{1}{\hbar}\dot{\chi} = [H_o,\chi]+[H_1,\chi]+[\varepsilon,\chi]+[\varepsilon,\rho]-i\Gamma_\Omega\chi \tag{3.23}$$

Es müssen alle vorkommenen Übergangsmatrixelemente berechnet und ihre Bedeutung diskutiert werden (s. A 8).

Zusammenfassend ergeben sich die Übergangsmatrixelemente:

$$\frac{1}{\hbar}\dot{\chi}_\lambda = i\omega_\lambda\chi_\lambda-[H_1,\chi]_\lambda-ide^{i\omega t}(\chi_+-\chi_-)$$
$$- ide^{i\omega t}(\rho_{o+}-\rho_{o-})-\Gamma_\Omega\chi_\lambda \tag{3.24}$$

In der Hochtemperaturnäherung ($\hbar\omega \ll kT$) ergibt sich für die Gleichgewichtsmatrix:

$$\rho_o = \frac{e^{-\hbar Ho/kT}}{Tr[e^{-\hbar Ho/kT}]} \simeq \frac{\hbar}{n}(1-qHo)$$

n = Anzahl der Zustände , $q = \frac{\hbar}{nkT}$

Somit erhält man für die Differenz der beiden Zustände :

$$\rho_{o+}-\rho_{o-} \approx \frac{\hbar\omega_\lambda}{nkT} = \omega_\lambda q \tag{3.25}$$

Aus (2.24) wird hiermit:

$$\frac{1}{\hbar}\dot{\chi}_\lambda-i\omega_\lambda\chi_\lambda+i[H_1,\chi] +id(\chi_+-\chi_-)e^{i\omega t}+\Gamma\chi_\lambda = idq\omega_\lambda e^{i\omega t} \tag{3.26}$$

Für die Fourierkomponenten erhält man:

$$(\omega-\omega_\lambda)Z_\lambda^{(1)} + [H_1,Z^{(1)}]_\lambda - i\Gamma_\Omega Z_\lambda^{(1)} + d(Z_+^{(o)}-Z_-^{(o)}) = d\omega_\lambda q \qquad (3.27$$

Schwierigkeiten macht es jetzt noch, die Matrixelemente für $[H_1,Z^{(1)}]_\lambda$ explizit zu bestimmen.

3.5 Berücksichtigung des molekularen Störfeldes $H_1(\Omega)$

Hierzu macht man folgenden Ansatz:

$$\left.\begin{array}{l} Ho \to Ho + \delta_Z(\Omega)\, S_Z \\ \varepsilon \to \varepsilon(t) + \delta_-(\Omega)S_- + \delta_+(\Omega)\, S_+ \end{array}\right\} H_1(\Omega) \qquad (3.28)$$

$H_1(\Omega)$ bewirkt also eine stochastische Fluktuation von Ho und von $\varepsilon(t)$ und wird formal in a) - c) analog behandelt. Es liefert in dem Teil

a) $$- (\omega_\lambda+Z(\Omega))\chi_\lambda \qquad (3.29)$$

dieser Term sorgt für eine "Verschmierung" der Resonanzfrequenz durch Molekülrotation ($\Rightarrow T_2$-Effekt).

b) $$d\, e^{i\omega t}(\chi_+ - \chi_-) + \delta^+(\Omega)(\chi_+-\chi_-)$$
$$= [d\, e^{i\omega t}+\delta^+(\Omega)]\ (\chi_+-\chi_-) \qquad (3.30)$$

dieser Term verändert das Mikrowellenfeld um Orte des Spinlabels durch Rotation des Moleküls und kann zusätzliche Übergänge induzieren ($\Rightarrow T_1$-Effekte).

Die bisher behandelten Effekte der Übergänge und der Absorption von Energie eines Zwei-Zustandssystems faßt Freed [43, 93] für ein allgemeines Spinsystem in zwei Matrixgleichungen zusammen,

deren Bedeutung man jedoch noch an (2.27) erkennen kann:

$$(K - iR) \cdot Z = dx + Q \tag{3.31}$$

$$Wx = - 2d^{tr} Z'' \tag{3.32}$$

K Kohärenz - Matrix ⇒ $\delta(\omega)+\delta_z(\Omega)\ \underline{1}$

R Relaxations - Matrix ⇒ mit dem Markoff-Operator

d Übergangs - Matrix

Z Spin-Übergangsvektor (Z=Z'+iZ") (induzierte Überg.)

x Spin-Eigenzustände

W Übergangswahrscheinlichkeits-Matrix

3.6 Zeitabhängige Lösungen

Im Gegensatz zu (3.21) macht man hier eine Fourierentwicklung, bei der die Fourierkoeffizienten zeitabhängig sind

$$\chi(t)_\lambda = \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{in\omega t} \left(Z(t)_\lambda^{(n)'} + iZ(t)_\lambda^{(n)''}\right) \tag{3.33}$$

und interessiert sich für die Fourier-Komponente mit n=0, die die aktuelle Differenz zum Gleichgewichtsfall mit χ_λ beschreiben (im Gegensatz dazu interessierte man sich in (3.22) für n=1, die Grundwelle).

Mit den Gleichungen 3.13 und 3.32 erhält man nach Freed [43] in der (Super)-Matrixdarstellung: (3.34)

$$\begin{pmatrix} \dot{Z}(t) \\ \dot{Z}^*(t) \\ \dot{\chi}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R-iK & 0 & id \\ 0 & R+iK & -id \\ id^{tr} & -id^{tr} & -W \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} Z(t) \\ Z^*(t) \\ \chi(t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} iQ \\ -iQ \\ 0 \end{pmatrix}$$

Diese Gleichung stellt die allgemeine Zeitabhängigkeit eines Spinsystems auch bei komplizierteren quantenmechanischen Wech-

selwirkungen und Relaxationsmechanismen dar (z.B. den noch nicht behandelten inhomogenen Fall), eine Anwendung auf saturation-recovery Experimente ist möglich, wurde von Freed jedoch nur für einige einfache Sonderfälle durchgeführt.
Bei den bekannten Lösungen von (3.34) erhält man i.W. die Beziehungen, die schon z.B. von Provotorov [42], Atkins et al. [22] oder Clough et al. [23] halbklassisch hergeleitet wurden.
Neuere Rechnungen von Maruani et al. [44, 45] verzichten jedoch auf die recht aufwendige Freed'sche Matrixdarstellung und entwickeln Relaxationsmodelle, die auch für künftige saturation-recovery Anwendungen sehr interessant sein könnten.
In der Matrixdarstellung nach (3.34) sind jedoch auch die von Hyde und Atkins [21, 22] berechneten Relaxationsvorgänge enthalten: Für das bislang behandelte Zwei-Zustandssystem identifiziert man:

$$
\begin{array}{rcl}
K & \rightarrow & \delta\omega = \omega - \omega_o \\
-R & \rightarrow & \omega_2 = 1/T_2 \\
W & \rightarrow & \omega_1 = 1/T_1 \\
Q & \rightarrow & q\omega_o d \\
2d & \rightarrow & b = -\gamma H_1 \\
Z'(t) & \rightarrow & m_x(t) \\
Z''(t) & \rightarrow & m_y(t) \\
\chi(t) & \rightarrow & m_o - m_z(t)
\end{array}
\qquad (3.35)
$$

Man erhält wieder die Bloch-Gleichungen nach Kap. 2 (2.11), die hier jedoch mit den quantenmechanischen Wechselwirkungen abgeleitet wurden, somit nicht nur eine phänomenologische Erklärung des Sachverhaltes erlauben, sondern die Meßwerte ursächlich modellmäßig erklären können.

4. Der Aufbau des ESR-Impuls Spektrometers

4.1 Das Konzept der Apparatur

In Kap. 2 wurden die theoretischen Grundlagen dieser ESR-Impulstechnik behandelt, die in der Praxis folgende spezielle Funktionen eines Spektrometers voraussetzen:

a) Es werden prinzipiell drei Spektrometerzweige benötigt:

1. Nachweiszweig
2. Pumpzweig
3. Vorspannung

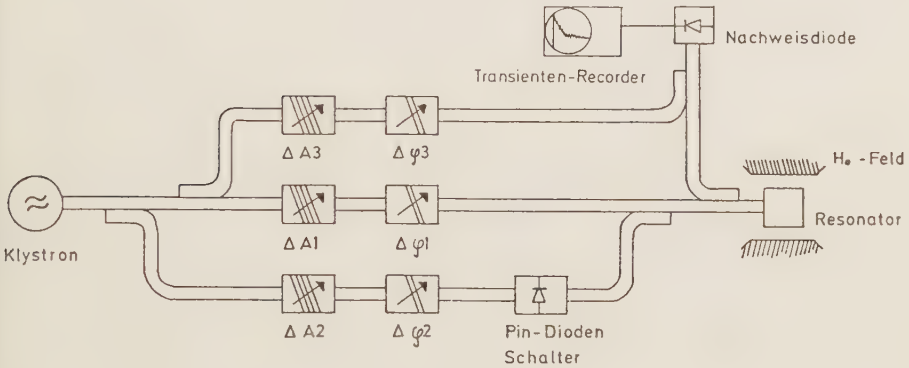


Abb. 4.1 Prinzipieller Aufbau eines phasenkohärenten gepulsten ESR-Spektrometers

Da es sich um ein phasenkohärentes Spektrometer handelt, werden alle Leistungen der einzelnen Zweige von einer gemeinsamen Signalquelle (Klystron) abgezweigt und müssen relativ zueinander in Betrag und Phase einstellbar sein ($\Delta A1$; $\Delta\varphi 1$ ... $\Delta A3$; $\Delta\varphi 3$) (Abb. 4.1)

b) Am Orte der Probe muß eine relativ große "Pump"-B_1-Induktion (0.1 ... $1x10^{-4}$ Tesla) zur Verfügung stehen und am Pulsende (t=0) praktisch treppenförmig abgeschaltet werden können (Abb. 1.1).

c) Sollen Proben gemessen werden, bei denen T_1 und T_2 die gleiche Größenordnung haben, so müssen Vorkehrungen getroffen werden, beide Anteile zu trennen (s. Kap. 4.8). Möglichkeiten hierzu sind:

1. zwei Phasentastzweige (0^o; 180^o)
2. Möglichkeit der Vorzeichenumkehr im Speicher (Add.; Sub.)
3. 90^oPumpphaseneinstellung
4. graphische Kontrolle (z.B. logarithmische Darstellung)

d) Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses (S/N) müssen die Daten vielfach aufaddiert werden (typisch 8000 mal). Eine hohe Wiederholrate der Aufadditionen ist entscheidend für das Verhältnis S/N (1/f Rauschen, Temperaturdriften), eine Anzahl von N Aufadditionen verbessert S/N selbst um den Faktor $\sqrt{N}$.

e) Da das Signal-zu-Rausch Verhältnis auch nach einer maximalen Anzahl von Aufadditionen ($\sim$ 32000) bei sehr schwachen Signalen noch sehr schlecht sein kann ($\lesssim$ 5/1) (s. Abb. 5.10), ist ein Computerfit vieler Meßwerte (256 Adressen) wünschenswert.
Dieses kann mit der geforderten graphischen Kontrolle der Exponentialfunktion verbunden werden.

f) Eine Frequenzstabilisierung muß unempfindlich gegenüber der hohen Pumpleistung und den Schaltspitzen sein.

1. Unterdrückung des Resonatorausschwingens mit τ_R durch einen Bimodalresonator oder - wie in dieser Arbeit - durch eine Kompensationsbrücke.
2. Übergang in den ZF-Bereich: durch kleine Koppelkondensatoren erreicht man eine schnellere Wiederholzeit.
3. Einsatz von Clippern bzw. Begrenzern in allen Verstärkerstufen.
4. Da die in 4.4 berechneten Schaltspitzen unabhängig vom Ho-Feld sind, kann man durch alternierende Addition/Subtraktion in Verbindung mit einer Ho-Feldtastung restliche Störungen "austasten".

4.2 Eine Übersicht zum Gesamtaufbau

Als Mikrowellengenerator wurde ein Klystron (V 58) mit einer maximalen Ausgangsleistung von 500 mW verwendet. Von diesem wurden auch alle für die verschiedenen Apparatekomponenten benötigten Leistungen abgezweigt (Richtkoppler, Kreuzkoppler) oder abgeleitet (Wanderfeldverstärker). Der Einwegleiter EL1 verhindert ein Zurücklaufen der Hohlleiterwelle in das Klystron, mit dem E-H-Tuner EH-1 wird das Klystron an den nachfolgenden Wellenwiderstand angepaßt und so maximale abzugebende Leistung eingestellt.
Mit den Amplituden- und Phasenreglern $\Delta A1$, $\Delta\varphi 1$ wird die gewünschte Nachweisleistung (10 dB ≙ 1 mW) und die Phasenlage 0^o für absorptionsempfindliche ESR eingestellt.

Außerdem wurden einige Änderungen und Neuentwicklungen gegenüber den in der Literatur beschriebenen Zeitbereichs-Spektrometern [10-18] durchgeführt, so daß wichtige apparative Einheiten in folgenden einzelnen Kapiteln ausführlich behandelt werden.

4.3 Die Mikrowellenimpulseinheit

Ein Teil der Klystronleistung wird mit einem Wanderfeldverstärker (Hughes, 1177H03) auf eine maximale Ausgangsleistung von 10 W verstärkt (Pump-TWT). Durch die anschließenden Amplituden- und Phasenschieber ΔA2, ΔA3 wird die gewünschte Pumpleistung in Betrag und Phase gemäß dem gewünschten Meßprogramm (Kap. 4.8) eingestellt.

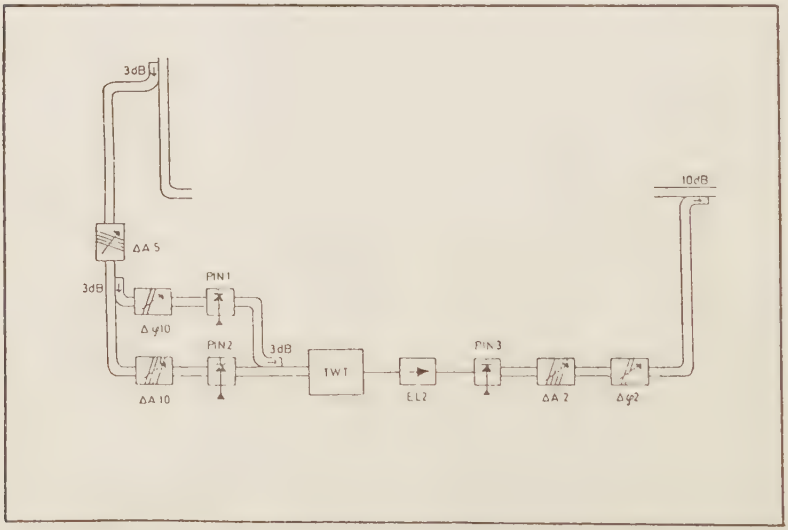


Abb. 4.3 Die Mikrowellenimpulseinheit

Eine rechteckförmige Tastung der Pumpleistung wird durch jeweils eine PIN-Diode vor dem TWT und eine hinter dem TWT besorgt, letztere dient jedoch i.W. dazu, das hohe Eigenrauschen des Leistungs-TWT's (35dB) nach dem Pulsende abzuschalten (alle PIN-Dioden: GHz-Devices GC 761133, 5 ns Flankenanstiegseinheit, 1 W mittlere Schaltleistung). Um bei manchen Proben das free-induction-decay Signal (fid ≙ T_2-Signal) vom saturation-recovery-Signal (re ≙ T_1-Signal) zu trennen, wurde die Möglichkeit der Phasentastung in den zwei Phasenzweigen vor dem Pump-TWT vorgesehen (ΔA10; $\Delta\varphi$10).
Das Impulsprogramm kann hierbei so gewählt werden, daß entweder im Zweiphasenbetrieb 0^o und 180^o hintereinander gepulst werden, oder im Einphasenbetrieb entweder 0^o oder 180^o alleine. Auch die Möglichkeit der 90^o Pulsfolge als Mittel zur Eliminierung von fid-Effekten ist somit gegeben.

4.3.1 Justierung der Phasen

Da der Phasenschieber $\Delta\varphi$10 nur eine relative Phaseneinstellung gegenüber dem anderen Pumpzweig gestattet, ist ein weiterer Phasenschieber $\Delta\varphi$2 vorgesehen, mit dem der Pumpzweig (der Zweig mit ΔA10) zuerst auf $\varphi = 0^o$ eingestellt wird.
Im Betrieb beschränkt sich die exakte Einstellung der Mikrowellenphasen i.A. auf eine Einstellung von $\Delta\varphi$2, ein kalibrierter Präzisionsabschwächer, für den die Stellungen 0^o, 180^o, 90^o einmal für den Mikrowellenaufbau bestimmt wurden.
Die Phasen an $\Delta\varphi$1, $\Delta\varphi$2 werden nach einer einmaligen Justierung nicht mehr verändert.

Diese Anfangsjustierung der Phasenverhältnisse wurde im Rahmen einer Leistungsmessung der einzelnen Spektrometerzweige mit Hilfe eines Thermistor-Leistungsmeßgerätes (Bolometer HP 430C) durchgeführt. Hierbei wurde benutzt, daß sich zwei Wellen bei einer relativen Phase von 0^{o} zueinander in der mittleren Leistung maximal addieren, bei 180^{o} maximal subtrahieren.
Die Einstellung 90^{o} liegt bei dem benutzten Phasenverschieber mit linearer Gradeinteilung $\Delta\varphi 2$ in der Mitte der beiden Einstellungen.

4.4 Theorie der Mikrowellen-Kompensationsbrücke

Durch das rechteckförmige Schalten der Pumpleistung wird am Anfang und Ende des Pump-Pulses ein kontinuierliches Spektrum mit einer Bandbreite von einigen hundert MHz um ω erzeugt.
Der Resonator ist reflexionsfrei abgeschlossen für die Frequenz $\omega = \omega_0$, d.h. die Seitenbänder werden teilweise reflektiert und führen im Verstärkersystem aufgrund der hohen Amplituden zu unangenehmen Übersteuerungen.
Dieses wird mit folgender groben Abschätzung der Leistungspegel einsichtig:

$$\frac{P_{Pump}}{P_{Nachw}} = \frac{1\ W}{1\ \mu W} = 10^{6} \triangleq 60\ dB$$

D.h. ein ungesichertes Verstärkersystem wird durch den Pump-Puls um $\approx$ 60 dB übersteuert, soll aber in schnellstmöglicher Zeit ($\lesssim$ 0,1 µs) wieder einsatzbereit sein.
Die Kompensationsbrücke hat die Aufgabe, durch eine symmetrische Kompensation auch die Seitenbänder um $\omega = \omega_0$ reflexions-

frei abzuschließen, so daß die Brücke unempfindlich reagiert gegen Verstimmungen $\Delta\omega = \omega - \omega_0$.
Die bei der Kompensationsbrücke verwendeten Bauteile wie Richtkoppler, Phasenschieber und Abschwächer haben eine Bandbreite von 2 - 3 GHz (3 dB Punkt).
Es war die Frage zu klären, ob diese Bandbreite für eine zufriedenstellende Unterdrückung der beobachteten Störungen durch den Pump-Puls ausreicht, oder ob weitergehende Maßnahmen - wie etwa der Ausgleich von Laufzeitunterschieden in den einzelnen Brückenzweigen getroffen werden müssen.
Im folgenden wird das Spektrum der vom Probenresonator R1 reflektierten Pump-Leistung berechnet und diskutiert, welche Kompensationsbandbreite sinnvoll ist.

4.4.1 Das erzeugte Spektrum

Das Tastverhältnis der mit der PIN-Diode geschalteten Pumpleistung beträgt etwa 1:1000, die periodischen Anteile des Fourierspektrums sind somit für die Betrachtung der Schaltvorgänge unwesentlich.
Die im Zeitbereich beobachteten Schaltspitzen lassen sich mit dem Fourier Integral ausdrücken [52]:

$$f(t) = \int_0^\infty a(\omega) \sin \omega t \, d\omega + \int_0^{-\infty} b(\omega) \cos \omega t \, d\omega$$

Mit den Fourier-Koeffizienten

$$a(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \sin \omega t \, dt \qquad (4.1)$$

$$b(\omega) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)\cos\omega t\,dt$$

Man betrachtet eine zum Zeitpunt $t \geq 0$ exponentiell abklingende cos-Funktion als Beispiel eines Abschaltvorganges an der PIN-Diode (die Phasenlage ist in Wirklichkeit willkürlich, hat daher auf das Ergebnis keinen Einfluß).

$$f(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } t < 0 \\ \cos\omega_o t\, e^{-\delta t} & \text{für } t \geq 0 \end{cases} \qquad (4.2)$$

mit:

ω_o Klystronfrequenz=Resonanzfrequenz

$\delta = \frac{1}{\tau_S}$ τ_S Flankenanstiegszeit (= 5 ns nach Herstellerangabe)

Der Abschaltvorgang bei der PIN-Diode ist in Wirklichkeit nicht exponentiell, gleichartige (kompliziertere) Rechnungen mit trapez- oder sin-förmigen Flanken ergeben jedoch ähnliche Ergebnisse [57].

Die Berechnung der Koeffizienten ergibt: (4.3)

$$a(\omega) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{0} 0\cdot\sin\omega_o t\,dt + \frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\cos\omega_o t\, e^{-\delta t}\sin\omega t\,dt$$

$$b(\omega) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{0} 0\cdot\cos\omega_o t\,dt + \frac{1}{\pi}\int_{0}^{\infty}\cos\omega_o t\, e^{-\delta t}\cos\omega t\,dt$$

Nach der Lösung der Integrale erhält man das komplexe Spektrum:

$$\pi \cdot S_F^*(\omega) = b + ia$$

und mit der normierten Frequenz $\eta = \frac{\omega}{\omega_o}$

$$S_F^*(\eta) = \frac{\delta}{\delta^2+(\eta-1)^2} + \frac{\delta}{\delta^2+(\eta+1)^2}$$

$$+i\ \frac{\eta-1}{\delta^2+(\eta-1)^2} + \frac{\eta+1}{\delta^2(\eta+1)^2} \qquad (4.4)$$

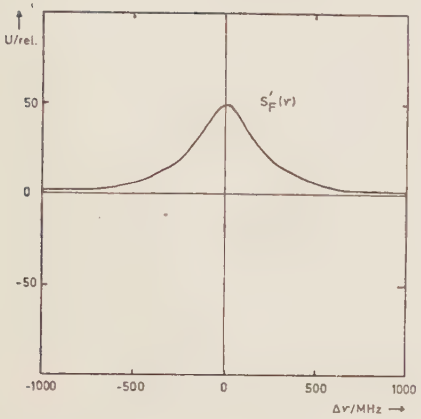


Abb. 4.4 Das erzeugte Spektrum

Die aufgetragene relative Spannung U wird beim Schalten der Mikrowelle (Δν=0) mittels einer PIN-Diode (τ_S=1/δ =5ns) im Frequenzbereich mit einem bandbreitenbegrenzten Nachweis gemessen

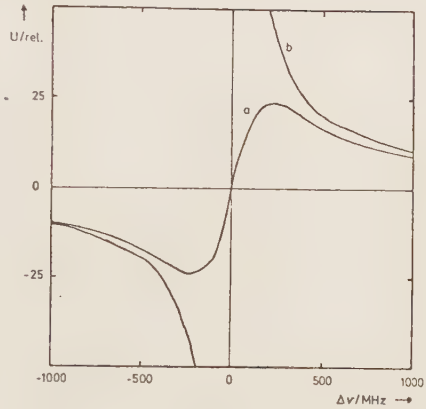


Abb. 4.5 Imaginärteil des erzeugten Spektrums

a) τ_S = 5 ns

b) τ_S = 0 ns, d.h. eine ideale Treppenfunktion

Es wird angenommen, daß dieses durch die Abschaltflanke der PIN-Diode erzeugte Spektrum durch das Hohlleitersystem praktisch unverfälscht übertragen und zum Resonator R1 gelangt.

4.4.2 Der Reflexionsfaktor des Resonators

Der Reflexionsresonator läßt sich im Ersatzschaltbild darstellen als eine R-C-L- Reihenschaltung [53, 29]:

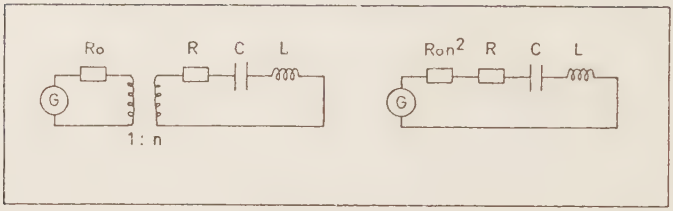


Abb. 4.6 Ersatzschaltbild für einen Reflexionsresonator

Die Blende mit dem Koppelloch wird als Transformator dargestellt, der den reellen Generatorwiderstand R_o mit in das vereinfachte Ersatzschaltbild transformiert.
Die folgenden Größen ergeben sich aus der analogen Netzwerktheorie für die Serienschaltung nach [58, 59]:

$$Q_o = \frac{\omega_o L}{R}$$ Leerlaufgüte (hervorgerufen durch Verluste im Resonator selbst, gemessen mit unendlich kleiner Ankopplung) (4.5)

$$Q_x = \frac{\omega_o L}{R_o n^2}$$ externe Güte (durch Blendenverluste) (4.6)

$$Q_L = \frac{\omega_o L}{R_o n^2 + R}$$ Lastgüte $\left(\frac{1}{Q_L} = \frac{1}{Q_o} + \frac{1}{Q_x} \right)$ (4.7)

$$K = \frac{Q_o}{Q_x} = \frac{R_o n^2}{R}$$ Kopplungsfaktor (4.8)

Es wird $K > 1$ überangekoppelt
$k < 1$ unterangekoppelt genannt.

Es werden außerdem folgende für Resonanzkreise übliche Bezeichnungen verwendet:

$$\omega_o = \frac{1}{\sqrt{LC}} \qquad \text{Resonanzfrequenz} \qquad (4.9)$$

$$\tau_R = \frac{L}{R} \qquad \text{Ein- und Ausschwingzeitkonstante} \qquad (4.10)$$

$$\eta = \frac{\omega}{\omega_o} \qquad \text{normierte Frequenz} \qquad (4.11)$$

Der komplexe Reflexionsfaktor ρ^* ist allgemein definiert:

$$\rho^* = \frac{U^*_{rück}}{U^*_{hin}} = \frac{Z - Z_o}{Z + Z_o} \qquad (4.12)$$

Z_o Leitungsimpedanz
Z Lastimpedanz

Die entsprechenden Spannungen beziehen sich auf den Ort der Blende (B) zwischen R_o und R.

Für das Ersatzschaltbild Abb. 4.6 gilt:

$$Z = R + i\,(\omega L - \frac{1}{\omega C}) \qquad (4.13)$$

$$Z_o = R_o n^2 = K \cdot R \qquad (4.14)$$

Für ρ^* ergibt sich somit:

$$\rho^* = \frac{Z-KR}{Z+KR} = \frac{R(1-K) + i(\omega L-\frac{1}{\omega C})}{R(1+K) + i(\omega L-\frac{1}{\omega C})}$$

$$\rho^* = \frac{R^2(1-K^2) + (\omega L-\frac{1}{\omega C})^2 - i2KR(\omega L-\frac{1}{\omega C})}{R^2(1+K^2) + (\omega L-\frac{1}{\omega C})} \qquad (4.15)$$

Mit 4.5 und 4.11 schreibt man für

$$(\omega L - \frac{1}{\omega C}) = RQ_o(\eta - \frac{1}{\eta}) \qquad (4.16)$$

so daß der Reflexionsfaktor jetzt durch die für den Resonator üblichen Größen Q_o, K, η ausgedrückt wird.

$$\rho^* = \rho' + i\rho'' = \frac{(1-K^2) + Q_o^2(\eta - \frac{1}{\eta})^2 - i2KQ_o(\eta - \frac{1}{\eta})}{(1+K^2) + Q_o^2(\eta - \frac{1}{\eta})^2} \qquad (4.17)$$

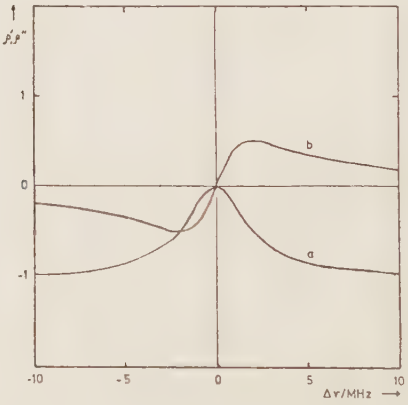


Abb. 4.7 Reflexionsfaktor des Probenresonators

Daten: ν_o = 10 GHz
Q_o = 5000
K = 1

a) Realteil

b) Imaginärteil

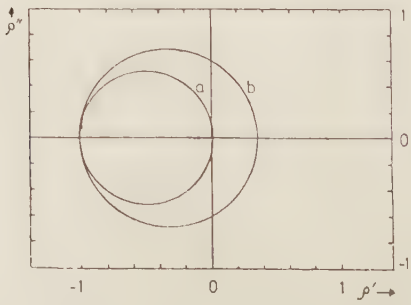


Abb. 4.8 Der Imaginärteil ρ" als Funktion von ρ'

a) K = 1

b) K = 2

4.4.3 Die Rücktransformation der reflektierten Spannung in den Zeitbereich

Da das anregende Spektrum $S_F^*(\omega)$ und der Reflexionsfaktor ρ^* bekannt sind, kann numerisch das komplexe Produkt gebildet werden.

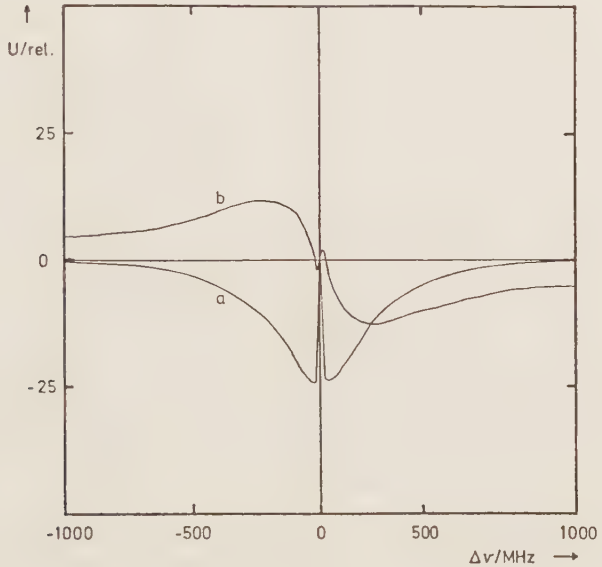


Abb. 4.9 Das von der PIN-Schaltdiode erzeugte und danach am Probenresonator reflektierte Spektrum

Daten: τ_s = 5 ns
ν_0 = 10 GHz
Q_0 = 5000
K = 1

Eine Analyse der Antwortfunktion im Zeitbereich liefert die Rücktransformation $U_r^*(\omega) \overset{F}{\rightarrow} U_r^*(t)$ (s. A 9).

Man erhält an der Nachweisdiode bei amplitudenempfindlicher Detektion:

$$f(t) = -i\gamma(t) \quad (1+\frac{\tau_s}{\tau_R}) \; (e^{-t/\tau R} - e^{-t/\tau s}) \qquad (4.18)$$

Im Zeitbereich treten also additiv zwei Exponentialfunktionen mit einer schnellen Zeitkonstante τ_s und einer langsameren Zeitkonstante τ_R auf.
Auf den Nachweis von T_1 wirkt sich fast ausschließlich das lange τ_R aus, das durch die Kompensationsbrücke jedoch eliminiert werden kann.

4.4.4 Die praktischen Konsequenzen zur Verminderung der Totzeit

Das Ergebnis der theoretischen Rechnung im Zeitbereich zeigt auch i.W. die numerische Auswertung von Abb. 4.9.
In dem Frequenzbereich, in dem die Resonanzkurve des Resonators liegt, zeigt das Spektrum $S_F^*(v)$ praktisch konstante Amplituden in Real- und Imaginärteil.
Weit außerhalb der Resonanz wirkt der Resonator totalreflektierend. Die aus diesem Bereich herrührenden Schaltspitzen haben eine schnelle Abklingzeit (τ_s=5ns), sie stören eine Detektion im µs-Bereich unwesentlich, führend jedoch durch ihre großen Amplituden zu Übersteuerung ungeschützter Verstärkerstufen, da sie aufgrund der hohen Bandbreite nur unvollständig von der Brücke kompensiert werden.
Der zeitlich längere Anteil τ_R ist fast ausschließlich eine Folge des Resonatorausschwingens.

Unter der Annahme, daß dieses freie Ausschwingen mit τ_R als Störung additiv einem ESR Nutzsignal überlagert wird, ist die Apparatur für eine Zeit t_{out} nicht empfangsbereit, wenn man ein minimales Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 10:1 voraussetzt. Die Forderung

$$\frac{U_S}{U_N(t_{out})} = \frac{U_S}{U_N}(t=0) \cdot e^{\frac{-t}{\tau_R}} \geq 10$$

ergibt:

$$t_{out} = 7 \cdot \tau_R = 7 \cdot \frac{Q}{2\pi\nu_o} = 7 \cdot \frac{5000}{2 \cdot \pi \cdot 10^{10}} = 0.6\ \mu s$$

Die gesamte Totzeit wird noch durch die Wiedererholzeit der Verstärkerkomponenten erhöht: t_{out} (eff.) $\approx$ 1 µs.

Um also T_1T_2-Signale < 0.5 µs mit geringen S/N überhaupt detektieren zu können, ist es nötig, das Verstärkersystem bei hoher Empfindlichkeit (10 µV) möglichst nahe am Abschaltpunkt t=0 einsatzbereit zu erhalten.

1. Das Signal $U_{(t)} \sim e^{-t/\tau R}$ darf nicht mit voller Amplitude auf das Verstärkersystem gelangen.
   Eine Unterdrückung von 35 dB durch eine Kompensationsbrücke mit einer Bandbreite von $\Delta\nu \approx 10$ MHz erbringt eine Verbesserung von t_{out} von:

   t_{out}(Brücke) = (7-3.5) $\cdot \tau_R$ = 0.3 µs

   Noch entscheidender ist hierbei die Verhinderung der Übersteuerung des Nachweis-TWT's:

   P_{max}(TWT-Eingang) $\approx$ 30 µW (an 50 Ω)

a) Bei einer Bedämpfung von 35 dB übersteuert eine Pulsleistung von ≈ 100 mW den TWT-Eingang noch nicht.

b) Der TWT ist bei einer maximalen Pumpleistung von 1 W nach 80 ns wieder im linearen Bereich.

2. Die kurzen Impulsspitzen mit τ_s werden durch die Brücke nicht vollständig kompensiert.
Hier jedoch weiteren Aufwand zu betreiben, um die Brücke breitbandiger zu gestalten, ist nicht gerechtfertigt, da nach der in 1. erhaltenen minimalen Übersteuerungszeit von 80 ns die Amplitude des τ_s-Signals ohnehin auf $e^{-\frac{80}{5}} \approx 1 \cdot 10^{-7}$ abgefallen ist.

3. Da der Nachweis-TWT bei einer maximalen Pumpleistung von 1 W nicht vollständig vor Übersteuerung geschützt wird, ist es nötig, daß Begrenzerdioden (clipper) den TWT-Eingang schützen. Diese sind im Nachweis TWT (Varian VTX 4403 F9) eingebaut und erlauben eine Übersteuerung von 10 W bei einer Wiederholzeit ≲ 100 ns.

4. Bei einer Verstärkung von n_{TWT} = 30 dB liegt am TWT-Ausgang eine maximale Leistung von 30 mW. Dieses ergibt an einem Widerstand von R = 50 Ω mit $U = \sqrt{P \cdot R}$ eine Spannung von 1.22 V.
Diese Spannung gelangt etwa an den Eingang des nachfolgenden ZF-Verstärkers (wenn man einen Leistungsverlust von -1 dB des Mischers außer acht läßt), weitere Maßnahmen wie Einsatz eines Begrenzers und hoher Dynamikbereich des Verstärkers sind hier notwendig (Abb. 4.10 und 4.11).

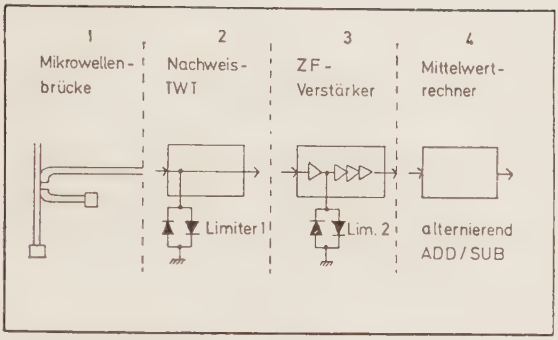


Abb. 4.10
Übersicht über die vier wichtigsten Maßnahmen zur Herabsetzung der Verstärkertotzeit

1. Unterdrückung des Resonatorausschwingens um $\gtrsim$ 35 dB (Kap. 4.5) durch eine Mikrowellenkompensationsbrücke.
2. Einsatz von Clipper bzw. Begrenzern in allen Verstärkerstufen (Kap. 4.4.4)
3. Signalverstärkung im ZF-Bereich ermöglicht durch kleinere Koppelkondensatoren eine kürzere Wiedererholzeit gegenüber einer NF-Verstärkung. (Kap. 4.7)
4. Rechnerisch lassen sich Ho-unabhängige Störungen austasten. (Kap. 4.8)

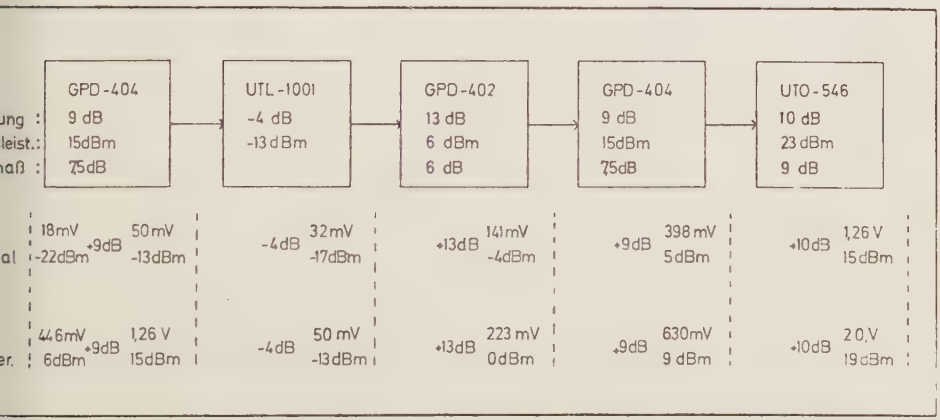


Abb. 4.11 Dimensionierung der ZF-Verstärkerkomponenten

4.5 Die Kompensationsbrücke

Die Brücke hat die Aufgabe, das Ein- und Ausschwingen des Probenresonators, das bei einer Güte Q_o = 5000 bei ν_o = 10 GHz eine Zeitkonstante von $\tau_R = Q/2\pi\nu$ = 80 ns hat, durch Kompensation von den nachfolgenden Verstärkerstufen fernzuhalten.
Sie besteht aus zwei gleichartigen Brückenarmen mit dem Probenresonator R1 auf der einen, dem Referenzresonator R2 auf der anderen Seite als Abschluß.

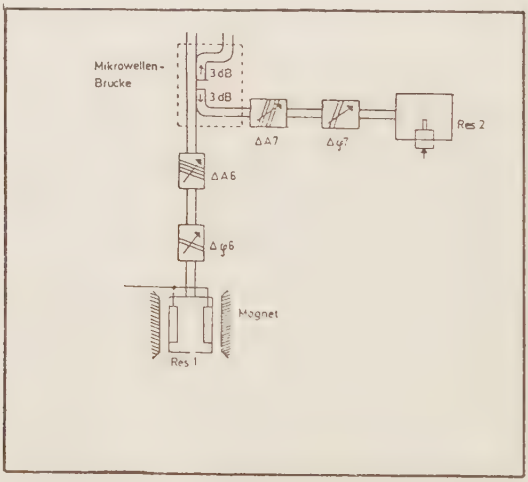


Abb. 4.12
Schaltung der Mikrowellenkompensationsbrücke

Beide Brückenarme beziehen die Mikrowellenleistung über einen (umgebauten) 3 dB Richtkoppler, der Pump- und Nachweisleistung im Verhältnis 1:1 auf diese aufteilt. Hierbei auftretende geringe Amplitudenumsymmetrien lassen sich durch die Amplitudenregler ΔA6, ΔA7 ausgleichen.
Für eine Resonanzfrequenz ν_o sind beide Resonatoren reflexionsfrei angepaßt, lediglich die Seitenbänder - hervorgerufen durch

das Ein- und Ausschwingen des Resonators beim Schalten der Pumpleistung - werden teilweise nach Abb. 4.9 reflektiert.

Diese sollen durch gegenphasiges Zusammenführen in dem 3 dB Brückenkoppler kompensiert werden.

Damit der Referenzresonator R2 mit dem Probenresonator R1 nach Gl. 4.17 in Güte Q_o, Resonanzfrequenz ν_o und Anpassung K übereinstimmt, wurden hierfür Feinjustiermöglichkeiten an R2 vorgesehen.

Die Resonanzfrequenz wird durch einen in das E-Feld einschraubbaren Quarzstift QS justiert, die Güte kann durch Einschrauben eines Graphitstiftes GS, der als Stromwiderstand in das H-Feld geschraubt wird, herabgesetzt werden (letzteres bedeutet, daß eine Güteregulierung nur möglich ist, wenn $Q_{R2} > Q_{R1}$ ist).

Für beide Einstellungen werden zwei Präzisionsmikrometer verwendet.

Eine Anpassung kann bei beiden Resonatoren gleichermaßen durch Einschrauben eines Metallstiftes MS in das Koppelloch der Blende B erreicht werden.

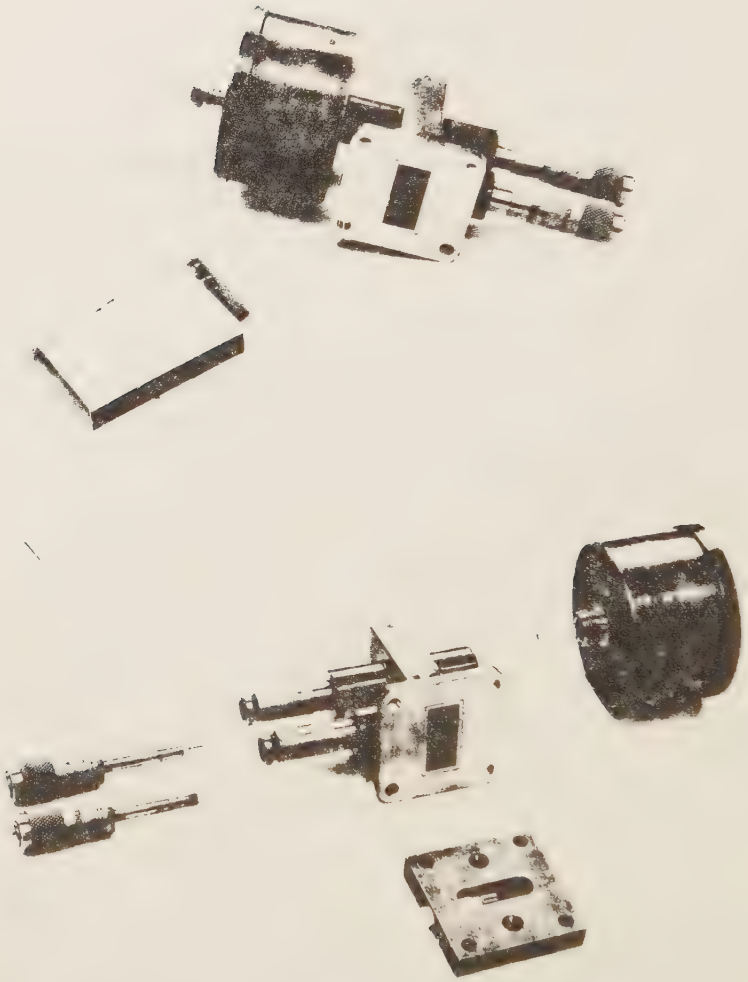


Abb. 4.13a Referenzresonator

Abb. 4.13b Zerlegter Referenzresonator mit den Einstellschrauben

a) Resonator R2
b) Blende mit Koppelloch und Anpaßstift MS2
c) Lautsprecher mit Quarzstift (für die AFC)
d) Quarzstift QS
e) Güteanpassung GS

4.5.1 Der Abgleich der Kompensationsbrücke

Bei der häufigen Durchführung des Brückenabgleichs bei Proben- oder Temperaturwechsel hat sich ein praktisches, systematisch durchzuführendes Verfahren bewährt, das in Anhang (A 10) ausführlich beschrieben wird.

Am Ende dieses Justiervorganges im Frequenzbereich hat man eine um etwa 35 dB unterdrückte Reflexionskennlinie vorliegen (der Wert von 35 dB ist bedingt durch die nichtkompensierten Fehlkopplungen an dem Brückenkoppler). Ein solcher breitbandig durchgeführter Brückenabgleich zeigt auch im Zeitbereich gute Ergebnisse, 35 dB Unterdrückung der Ein- und Ausschwingungsvorgänge (Abb. 4.15) erlauben eine um 0.5 - 1.5 µs frühere Detektion des ESR-Signals.

Die Einstellung ist bei Raumtemperatur und einer ca. 3 Stunden eingelaufenen Apparatur über 5 Minuten auf 30-35 dB stabil, d.h. Messungen mit gutem Signal-zu-Rausch Verhältnis können in dieser Zeit - ohne zusätzlichen Aufwand einer automatischen Frequenzregelung - durchgeführt werden.

In der Praxis lag die Zeit zwischen Ende des Justiervorganges und Ende der Meßwertaufnahme typisch bei 15-30 Minuten.

Dieses war zum einen durch die Zeit zur Bedienung der Aufnahmeapparatur bedingt, zum anderen durch die bei schlechten S/N nötigen Aufadditionen bis zu 32000 ≙ 11 Minuten.

In dieser Zeit ist jedoch die Brücke soweit aus dem Abgleich gedriftet, daß eine Messung nicht mehr sinnvoll wird.

Mehrere Tests hatten jedoch ergeben, daß alleine eine geringe Nachjustierung der Resonatorfrequenz an QS eine Verbesserung des Fehlabgleiches um ≈ 95% bedeutet.

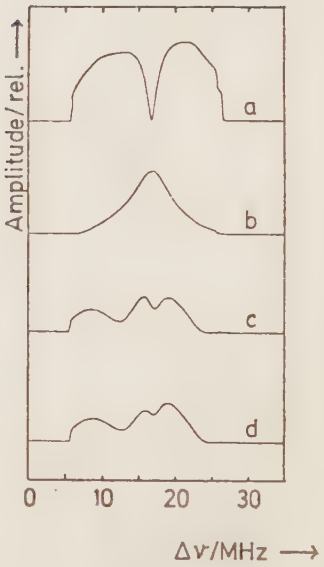


Abb. 4.14

Seitenbandunterdrückung im Frequenzbereich durch die Mikrowellenbrücke. Signal (ohne Vorspannung) bei frequenzmoduliertem Klystron.

a) Klystronmode mit Resonanzeinbruch ρ" des Resonators R1.
b) Gegenphasige Brückeneinstellung (180°) mit $\Delta\varphi 7$, Referenzresonator R2 verstimmt.
c) Abgeglichene Brücke mit um 35 dB erhöhter Eingangsleistung.
d) Wirkung einer geringen Frequenzverstimmung $\delta\nu_0$ am Referenzresonator R2. ($\delta\nu_0 \approx 0.5$ MHz)

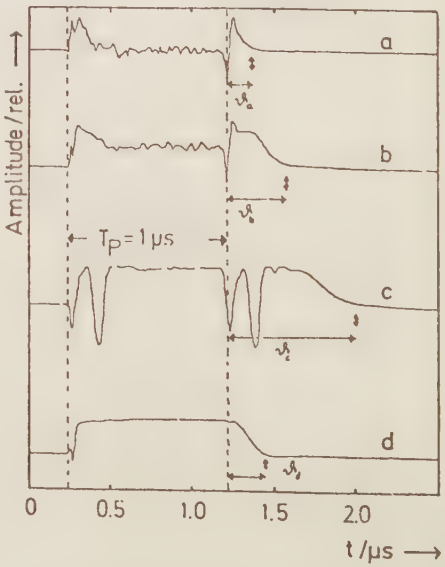


Abb. 4.15

Seitenbandunterdrückung im Zeitbereich durch die Mikrowellenbrücke
(1 μs Pulsdauer, Vorspannungsphase = 0°, d.h. amplitudenempfindlich)
$\tau = t_{out}$ = "Totzeit" nach Ende des Pumppulses.

Einstellungen a-c ohne Kompensationszweig
a) Pumpleistung P_p=0.3 mW (≡30 dB an ΔA2)
b) Pumpleistung P_p=30 mW (≡10 dB an ΔA2)
c) Pumpleistung P_p=300 mW (≡0 dB an ΔA2)
d) Einstellung c mit abgeglichener Brücke

Dieses war die Grundlage für eine neuartige automatische Frequenznachführung (AFC), die eine um den Faktor 5-10 längere Stabilität des Brückenabgleichs (besser als 30 dB) erbrachte.

4.6 Die automatische Frequenzregelung

Bei der in stationären ESR-Apparaturen verwendeten AFC wird im allgemeinen die Klystronfrequenz über ein Regelsystem der Resonanzfrequenz ω_o des Resonators nachgeführt.
Hierzu wird ausgenutzt, daß bei kleiner Frequenzverstimmung $\delta\omega$ (außerhalb der paramagnetischen Resonanz) der Imaginärteil der Nachweisspannung proportional zur Frequenzverstimmung ist.

4.6.1 Theoretische Grundlagen der AFC

Die in Kap. 4.4.2 für den komplexen Reflexionsfaktor angeleitete Formel ($\rho^* = \rho' + i\rho''$)

$$\rho^* = \frac{(1-K^2) + Q_o^2(\eta-\frac{1}{\eta})^2 - i2KQ_o(\eta-\frac{1}{\eta})}{(1-K)^2 + Q_o^2\,(\eta-\frac{1}{\eta})^2} \qquad (4.19)$$

gilt zunächst ganz allgemein für beliebige K und für beliebige Frequenzen ω.

Es sind:

$\eta = \frac{\omega}{\omega_o}$	normierte Frequenz
K	Kopplungsfaktor
Q_o	Leerlaufgüte

Betrachtet man den angepaßten Resonator (K=1) für eine kleine Frequenzverstimmung $\Delta\omega = \omega - \omega_o$ (mit $\Delta\omega \ll \omega_o$), ergibt sich als Näherung:

$$Q_o(\eta - \frac{1}{\eta}) \simeq 2\, Q_o \frac{\Delta\omega}{\omega_o} \tag{4.20}$$

Mit einer stärkeren Einschränkung der Verstimmung

$$Q_o \Delta\omega \ll \omega_o$$

wird in 4.19 das quadratische Glied

$$(Q_o \frac{\Delta\omega}{\omega_o})^2 \ll Q_o \frac{\Delta\omega}{\omega_o}$$

in erster Näherung vernachlässigt, d.h. der Reflexionsfaktor ist für diesen Bereich rein imaginär (s. Abb. 4.8) [53, 29]. Die vom Resonator reflektiert Spannung U_r'' wird:

$$U_r''(\omega) = U_h(\omega) \cdot \rho''(\omega) \tag{4.21}$$

U_h hinlaufende Spannung (real durch die Wahl der Phasenlage)

Eine große imaginäre Vorspannung $U_1 \gg |U_r|$ liefert den Imaginärteil von U_r^*:

$$U_r''(\omega) = U_h \cdot \rho'' = \frac{-4Q_o \frac{\Delta\omega}{\omega_o}}{4+4(Q_o \frac{\Delta\omega}{\omega_o})^2} = -U_h\, Q_o \frac{\Delta\omega}{\omega_o} \tag{4.22}$$

Man erhält damit die gewünschte Regelspannung

$$U_r''(\omega) \sim \Delta\omega$$

Gleichzeitig erkennt man, daß der Realteil U_r' nicht für die Regelung zu gebrauchen ist, weil nach:

$$U_r' = U_h \cdot \rho' = U_h \cdot Q_o^2 \left(\frac{\Delta\omega}{\omega_o}\right)^2$$

1. $U_r' \ll U_r''$

2. eine Vorzeichenabhängigkeit von $\Delta\omega$ verloren geht.

Durch eine AFC auf der Grundlage von (4.22) wird zum einen erreicht, daß Frequenzdriften und Schwankungen des Klystrons ausgeregelt werden, zum anderen wird die Klystronfrequenz ω immer der zumeist langsam driftenden Resonanzfrequenz ω_o des Resonators nachgeführt.
Eine Regelung dieser Art funktioniert jedoch weder bei einem bimodalen Resonator noch bei der in dieser Arbeit verwendeten Brücke zufriedenstellend.
In beiden Fällen ist es nicht zu vermeiden, daß die Temperaturdriften der getrennten Resonanzsysteme unterschiedlichen Charakter haben und so unterschiedliche Eigenresonanzen $\omega_{oR1} \neq \omega_{oR2}$ auftreten.
Es wurde daher eine neuartige AFC konstruiert, die die Resonanzfrequenz des Referenzresonators R2 der des Probenresonators R1 nachregelt, so daß die einmal abgestimmte Brücke über lange Zeit (30-60 Minuten) besser als 30 dB reflexionsfrei bleibt.
Die Regelspannung für diese Resonanzfrequenznachführung gewinnt man nach folgenden Überlegungen:
Man betrachtet den Reflexionsfaktor ρ'' für den angepaßten Probenresonator R1 für kleine Frequenzabweichungen

$$\Delta\omega = \omega - \omega_o \qquad (Q_o\Delta\omega \ll \omega_o)$$

$$\rho''_{R1} = - Q \frac{\Delta\omega}{\omega_o}$$

Die Brücke ist abgeglichen, wenn:

$$\rho^*_{R1} \equiv \rho^*_{R2}$$

und somit

$$\rho''_{R1} = \rho''_{R2}$$

Berücksichtigt man die Phasenumkehrung $U''_{rR1} = - U''_{R2}$ im Referenzbrückenzweig durch $\Delta\varphi 7$, so interessiert die von der Gesamtbrücke reflektierte Spannung $U''_{rB}(\omega)$:

$$U''_{rB}(\omega) = U_{hB}\cdot\rho''_{R1} - U_{hB}\cdot\rho''_{R2} = U_{hB}\cdot(\rho''_{R1}-\rho''_{R2})$$

$$= U_{hB}\cdot\rho''_B \qquad (4.23)$$

U''_{rR1} ; U''_{rR2} = Imaginärteil der von R1, R2 reflektierten Spannung

U'_{hB} = reale, in den Brückeneingang hineinlaufende Spannung

U''_{rB} = Imaginärteil der am Brückenausgang erscheinenden reflektierten Spannung

Das Problem wird also reduziert auf einen effektiven Reflexionsfaktor ρ_B der Gesamtbrücke.
Weicht die Resonanzfrequenz ω_{oR2} des Referenzresonators infolge geringer Temperaturdifferenzen etwas von der des Probenresonators ω_{oR1} ab,

$$\omega_{oR2} + \delta\omega_o = \omega_{oR1} \qquad (4.24)$$

so erhält man für ρ_B^* :

$$\rho_B^* = \rho_{R1}^* - \rho_{R2}^* = Q_o^2 \left(\frac{\Delta\omega}{\omega_o}\right)^2 - \left(\frac{\Delta\omega}{\omega_o - \delta\omega_o}\right)^2$$

$$- iQ_o\Delta\omega \left(\frac{1}{\omega_o} - \frac{1}{\omega_o + \delta\omega_o}\right) \qquad (4.25)$$

$\Delta\omega = \omega - \omega_o$ Frequenzabweichung des Klystrons

$\delta\omega_o = \omega_{oR1} - \omega_{oR2}$ Abweichungen der Resonanzfrequenzen der Resonatoren

Mit der Bedingung

$$\left(\frac{\Delta\omega}{\omega_o}\right)^2 \ll \left(\frac{\Delta\omega}{\omega_o}\right)$$

wird wiederum

$$\rho_B'' \gg \rho_B'$$

$$\rho_B'' = - Q_o \frac{\Delta\omega}{\omega_o^2} \delta\omega_o \qquad (4.26)$$

Mit einer Imaginärteil-empfindlichen AFC-Detektion entsteht also eine Regelspannung:

$$U_{rB}'' \sim \delta\omega_o$$

D.h. unabhängig von einer eventuellen Drift der Klystronfrequenz $\Delta\omega$ ist die Regelung in der Lage, den Eingang der Brücke durch Nachregeln der Resonanzfrequenz ω_{oR2} des Referenzresonators um $\delta\omega_o$ reflektionsfrei abzuschließen.

Gleichzeitig sieht man, daß für die abgeglichene Brücke $\delta\omega_o = 0$ das Frequenzrauschen $\Delta\omega$ des Klystrons unterdrückt wird [29].

4.6.2 Der Aufbau der AFC

Ein Teil der von der Brücke reflektierten Spannung U^*_{rB} wird über einen 10 dB Richtkoppler ausgekoppelt und für die AFC verwendet.

Durch eine anschließende Amplitudenmodulation mit 50 KHz (HP-PIN-Modulator 8735A) vermeidet man eine Gleichrichtung im ungünstigen DC-Bereich (1/f-Rauschen) und kann außerdem eine Lock-In Detektion zur Bandbreiteneinengung verwenden [60, 61, 7].

Der Einwegleiter EL4 verhindert, daß eine mit 50 KHz modulierte Spannung in die falsche Richtung zum Signalzweig gelangen kann.

Der E-H-Tuner EH2 schließt die AFC-Detektionsdiode D2 reflexionsfrei ab, bei richtiger Einstellung darf hinter dem AFC-Vorverstärker (Brookdeal 450) ohne Nachweisleistung keine modulierte Spannung auf dem AFC-Monitor sichtbar sein.

Die AFC-Lock-In Detektion arbeitet mit einer Zeitkonstante $\tau_{AFC} = 0.1 - 0{,}3$ s, dieses verhindert weitgehend Störungen durch die Pulstastung.

Die Ausgangsspannung des Lock-In (Selbstbau, Institut) wird mit einem DC-Leistungsverstärker (HP 467A) verstärkt und treibt die Schwingspule eines kleinen Lautsprechers (80 Ω Innenwiderstand, 1/4 Watt).

Dieser regelt durch einen auf seiner Membran befestigten Quarzstift (ø 2 mm) mit der Regelspannung $U''_{rB} \sim \delta\omega_o$ die Resonanzfrequenzdrift der Brücke nach.

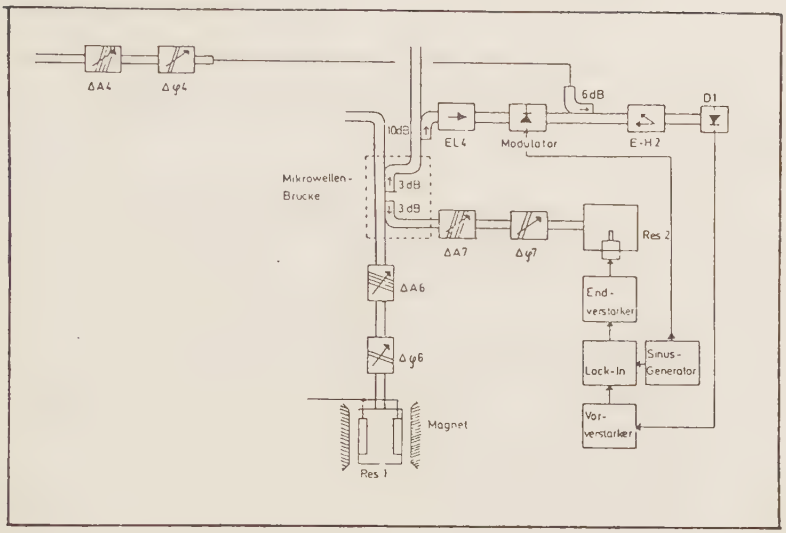


Abb. 4.16 AFC-Teil der Kompensationsbrücke

Für die Funktion dieser AFC müssen dabei außerdem folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Lautsprechermembran und damit der Quarzstift QS bewegen sich für kleine axiale Verschiebungen δd proportional zur Speisespannung (linearer Bereich $\delta d \sim U''_{rB}$).

2. Eine Frequenzverstimmung $\delta\omega_o$ durch den Quarzstift ist proportional δd, ($\delta\omega_o \sim \delta d$).

Damit wird wie für eine Regelung gefordert:

$$\delta\omega_o \sim U''_{rB}$$

Da bei dieser AFC nicht die Klystronfrequenz stabilisiert wird, hängt die Güte der AFC entscheidend von der Drift der Generatorfrequenz ab. Nach 2-3 stündigem Einlaufen des temperierten Klystrons wurde eine Regelverstärkung von etwa 50-100 gemessen.

$$\text{Regelverstärkung} = \frac{\Delta U''_{rB} \ (\Delta t=30 \text{ min} \ ; \text{ ohne AFC})}{\Delta U''_{rB} \ (\Delta t=30 \text{ min} \ ; \text{ mit AFC})}$$

Die Meßzeiten konnten mit der AFC um den Faktor 5-10 auf 30-60 min verlängert werden.

4.7 Der Signal-Nachweisteil

4.7.1 Anforderungen

Bei Tests mit der gepulsten Mikrowellenleistung unter Verwendung bereits vorhandener Verstärkerbausteine stellte sich heraus, daß insbesondere die Notwendigkeit einer schnellen Wiederholzeit nach einem um > 30 dB übersteuerten Impuls nicht erfüllt war.

Um die schnellsten zu detektierenden Signale mit Zeitkonstanten von $\tau = 0.1$ µs nachzuweisen, benötigt man eine Verstärkerbandbreite von ~ DC ... 8 MHz.

Die obere Grenzfrequenz ergibt sich nach $\nu_{GO} = \frac{1}{2\pi\tau} \cdot 5 \approx 8$ MHz, der untere DC-Punkt wird durch die relativ geringe Wiederholfrequenz von 50 Hz und die damit verbundenen großen Gleichspannungssprünge durch den Pump-Puls gefordert (die Taktzeit der H_0-Tastung beträgt sogar 25 Hz im Zweiphasenbetrieb).

Als grobe Abschätzung der Gesamtverstärkung aller Komponenten bis zum Eingang des Transientenrecorders nimmt man an, daß ein ESR-Signal von 10 µV am Brückenausgang ($=2 \cdot 10^{-12}$ W an 50 Ω) bis auf eine Spannung von 50 mV (an 50 Ω) angehoben werden soll ($\equiv$ 70 dB).

Der Signalverstärker hinter dem Nachweis-TWT muß also bei einer Verstärkung von 40 dB einen hohen Dynamikbereich besitzen (d.h. in diesem Fall auch eine sehr hohe Ausgangsleistung, wenn keine Begrenzer verwendet werden).

Da ein solches Verstärkersystem in dem Frequenzbereich DC ... 8 MHz und den geforderten Spezifikationen auf dem Markt z.Z. dieser Arbeit nicht angeboten wurde, wurde die etwas aufwendigere Methode eines Superhetempfängers mit anschließender Verstärkung im ZF-Bereich gewählt; hierdurch liegt man einmal im günstigeren Bereich des 1/f-Rauschens, zum anderen wird durch den Einsatz kleinerer Koppelkondensatoren die Wiedererholzeit geringer.

4.7.2 Die phasenkohärente Vorspannung

Da für die Eliminierung des T_2-Effektes ein phasenkohärenter Nachweis erforderlich war, weicht das angewandte Prinzip vom normalen Superprinzip etwas ab, indem gleichzeitig zur Signalspannung

$$U^*_{Sig}(t) \cdot \sin \omega_1 t \qquad (4.27)$$

eine Vorspannung

$$\hat{U}_{Vor} \cdot \sin \omega_1 t \qquad (4.28)$$

überlagert wird.

Die einzelnen Stufen des Nachweises sollen anhand der Abb. und des Frequenzdiagrammes diskutiert werden.

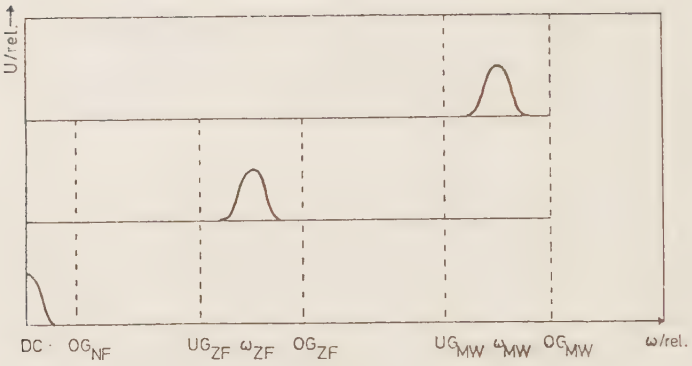


Abb. 4.17 Spektrum im Mikrowellen-, ZF- und NF-Bereich
Detektiert wird mit einem bandbegrenzten Nachweissystem die Spannung U.

I. Abb. 4.9 zeigt das Spektrum eines exponentiellen Relaxationsvorganges, wie es nach einem Pump-Puls am Ausgang der Mikrowellenbrücke (I) auftritt.

Die Zeitabhängigkeit soll folgendermaßen beschrieben werden:

$$U^*_{Sig}(t) = \hat{U}^*_{Sig} \sin \omega_1 t \qquad (4.29)$$

$\hat{U}^*_{Sig}(t)$ = nichtperiodische, zeitabhängige Signalamplitude (Exponentialfunktion)

ω_1 = Mikrowellenfrequenz, ν_1 = 10 GHz

Dieser Mikrowellensignalspannung wird mit einem Richtkoppler eine Spannung gleicher Frequenz ω_1 und konstanter Phasenlage hinzugefügt:

$$U_{Ref}(t) = \hat{U}_{Ref} \sin(\omega_1 t + \delta') \qquad (4.30)$$

Der nachfolgende Nachweis-TWT ist die erste und damit rauschbestimmende Verstärkerkomponente des Nachweissystems.
Aufgrund eines eingebauten schnellen Begrenzers, der den Eingang schützt, war der TWT (mit einer Verstärkung von 30 dB und der Rauschzahl f_n = 3.5 dB) besonders für den Pulsbetrieb geeignet.
Am TWT-Ausgang liegt folgende Spannung:

$$(II) \qquad U_{TWT} = n_1[\hat{U}^*_{Sig}(t)\sin\omega_1 t + \hat{U}_{Ref}\sin(\omega_1 t+\delta)] \qquad (4.31)$$

Für eine amplitudenempfindliche Gleichrichtung (= absorptionsempfindlich bezüglich ESR) wählt man $\delta = 0^o$.

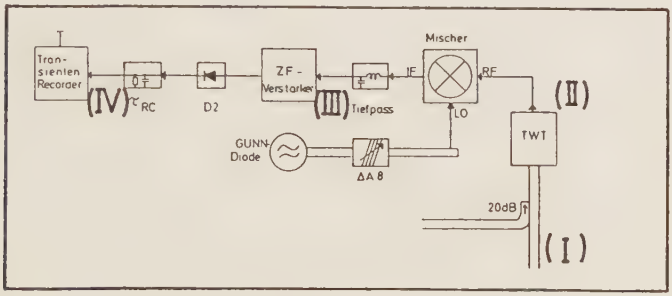


Abb. 4.18 Der Signal-Nachweiszweig

4.7.3 Die Erzeugung der Zwischenfrequenz

Diese Spannung $U_{TWT}(t)$ wird im symmetrischen Gegentaktmischer mit der von einer Gunn-Diode abgegebenen Oszillatorspannung

$$U_{Lo}(t) = \hat{U}_{Lo} \sin \omega_2 t \qquad (4.32$$

gemischt.

Durch die nichtlineare Kennlinie der Diode wird eine anliegende Spannung ΔU in einen Strom umgesetzt, der sich als Reihenentwicklung darstellen läßt [50]:

$$i(t) = \Delta U k_1 + \Delta U^2 k_2 + \Delta U^3 k_3 \ldots \Delta U^n k_n \qquad (4.33)$$

$$k_n = \frac{1}{k!} \frac{d^n i}{dU^n}$$

Bei der Aussteuerung mit den zwei Spannungen $U_{TWT}(t)$ und $U_2(t)$ der Frequenzen ω_1 und ω_2 wird:

$$\Delta U = n_1(\hat{U}^*_{Sig}(t) + \hat{U}_{Ref})\sin_{\omega 1} t + \hat{U}_{Lo}\sin\omega_2 t \qquad (4.34)$$

Der Stromverlauf an der Diode wird damit:

$$\begin{aligned} i(t) = {} & k_1 n_1(\hat{U}^*_{Sig}(t) + \hat{U}_{Ref}) \sin \omega_1 t \\ & + k_1 \quad \hat{U}_{Lo} \quad \sin \omega_2 t \\ & + k_2[n_1(\hat{U}^*_{Sig}(t)+\hat{U}_{Ref}) \sin \omega_1 t]^2 \\ & + k_2[\quad \hat{U}_{Lo} \quad \sin \omega_2 t]^2 \\ & + k_3 \ldots \end{aligned} \qquad (4.35)$$

Es entsteht ein Frequenzspektrum mit der Reihe aller Frequenzkombinationen

$$\omega_k = (m\ \omega_1 + n\ \omega_2) \qquad m, n = 0, 1, 2, \ldots$$

jedoch nimmt die Amplitude mit wachsendem m, n stark ab.

Durch die obere ZF-Grenzfrequenz des Mischers selbst (1500 MHz) und durch den nachgeschalteten Tiefpaß werden alle höheren Frequenzen 1500 MHz abgeschnitten, so daß lediglich die Spannung

mit der Differenzfrequenz ($\omega_1 - \omega_2$) am Ausgang des Tiefpasses auftritt.

$$U_{ZF}(t) = R \cdot i(t)$$

$$\omega_1 - \omega_2 = \omega_3 \qquad \text{Zwischenfrequenz}$$

Für $U_{Lo} \gg U_{TWT}(t)$ erhält man:

(III) $$U_{ZF}(t) = R \cdot 2 \cdot k_2 n_1 (\hat{U}^*_{Sig}(t) + \hat{U}_{Ref}) \cdot \hat{U}_{Lo} \cos \omega_3 t \qquad (4.36)$$

Im Frequenzbereich bedeutet dieses eine Transformation des Signalspektrums vom Mikrowellenbereich in den ZF-Bereich (s. Abb. 4.17).

Die Zwischenfrequenz beträgt ~ 300 MHz, sie wird in den nachfolgenden ZF-Verstärker bei einer Bandbreite von 50 kHz - 500 MHz mit dem Verstärkungsfaktor n_2 verstärkt.

In dieser Verstärkerkaskade wurden weitere Maßnahmen getroffen, um eine schnelle Wiederholzeit zu gewährleisten.

Hinter dem ZF-Verstärker erhält man:

$$U_{ZF}(t) = R \cdot 2 \cdot k_1 n_1 n_2 (\hat{U}^*_{Sig}(t) + \hat{U}_{Ref}) \cdot \hat{U}_{Lo} \cos \omega_3 t \qquad (4.37)$$

4.7.4 Die Gleichrichtung

Die ZF-Spannung U(+) wird danach an der Diode D_2 gleichgerichtet. Ist

$$|\hat{U}_{Ref}| \gg |\hat{U}^*_{Sig}|$$

so wirkt die Spannung

$$U_{Ref}(t) = 2 R k_s n_1 n_2 \hat{U}_{Ref} \hat{U}_{Lo} \cos \omega_3 t \qquad (4.38)$$

wie eine phasenkohärente große Vorspannung der Phasenlage $\delta = 0^{o}$ zur Signalspannung

$$2\ R\ k_2 n_1 n_2\ \hat{U}^{*}_{Sig}(t)\ \hat{U}_{Lo}\ \cos\ \omega_3 t$$

(≡ realteilchenempfindlich), d.h. der Arbeitspunkt liegt im linearen Bereich der Diodenkennlinie.

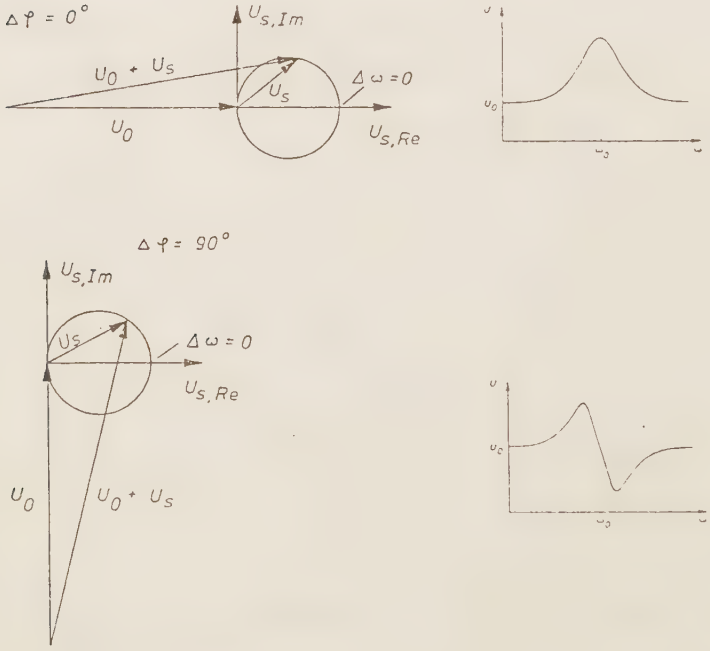


Abb. 4.19

Real- a) und Imaginärteilabstimmung b) der Nachweisdiode zur Detektion der Absorption oder Dispersion [7]

Das Signal wird durch die Gleichrichtung in den NF-Bereich transformiert, hinter dem Tiefpaß τ_{RC} bekommt man:

$$\hat{U}^*(t) = \hat{U}'(t) + \hat{U}''(t)$$

$$\text{(IV)} \quad U_D(t) = 2\,R^2\,k_1k_2n_1n_2\,\hat{U}'_{Sig}(t)U_{Lo} + 2\,R^2\,k_1k_2n_1n_2\hat{U}_{Ref}\,\hat{U}_{Lo} \tag{4.39}$$

Mit $n = n_1 + n_2$ der Gesamtverstärkung liegt hinter D2:

$$U_D(t) \sim n\,\hat{U}'_{Sig} + U_{DC} \tag{4.40}$$

Der von der Vorspannung $U_{Ref}(t)$ herrührende Gleichspannungsanteil U_{DC} wird durch ein Hochpaßfilter der unteren Grenzfrequenz τ_{GU} = 0.5 s vom Anteil $U'_s(t)$ getrennt, da

$$|U_{DC}| \gg |\hat{U}_{Sig}(t)|$$

ansonsten in Biomation eine zu große Nullpunktsunterdrückung nötig ist.
Die Bandbreite des hinter der Diode liegenden Signales U_D kann durch ein einstellbares RC-Glied (Tiefpaß) vorgewählt werden (typisch τ_{RC} = 0.05 µs).

4.8 Die Impulssteuerung

Es wurde eine Impulssteuereinheit aufgebaut, die den Einphasenbetrieb mit Tastung des H_o - Feldes oder wahlweise einen alternierenden Zweiphasenbetrieb (0^o, 180^o) mit H_o-Feldtastung erlaubt.

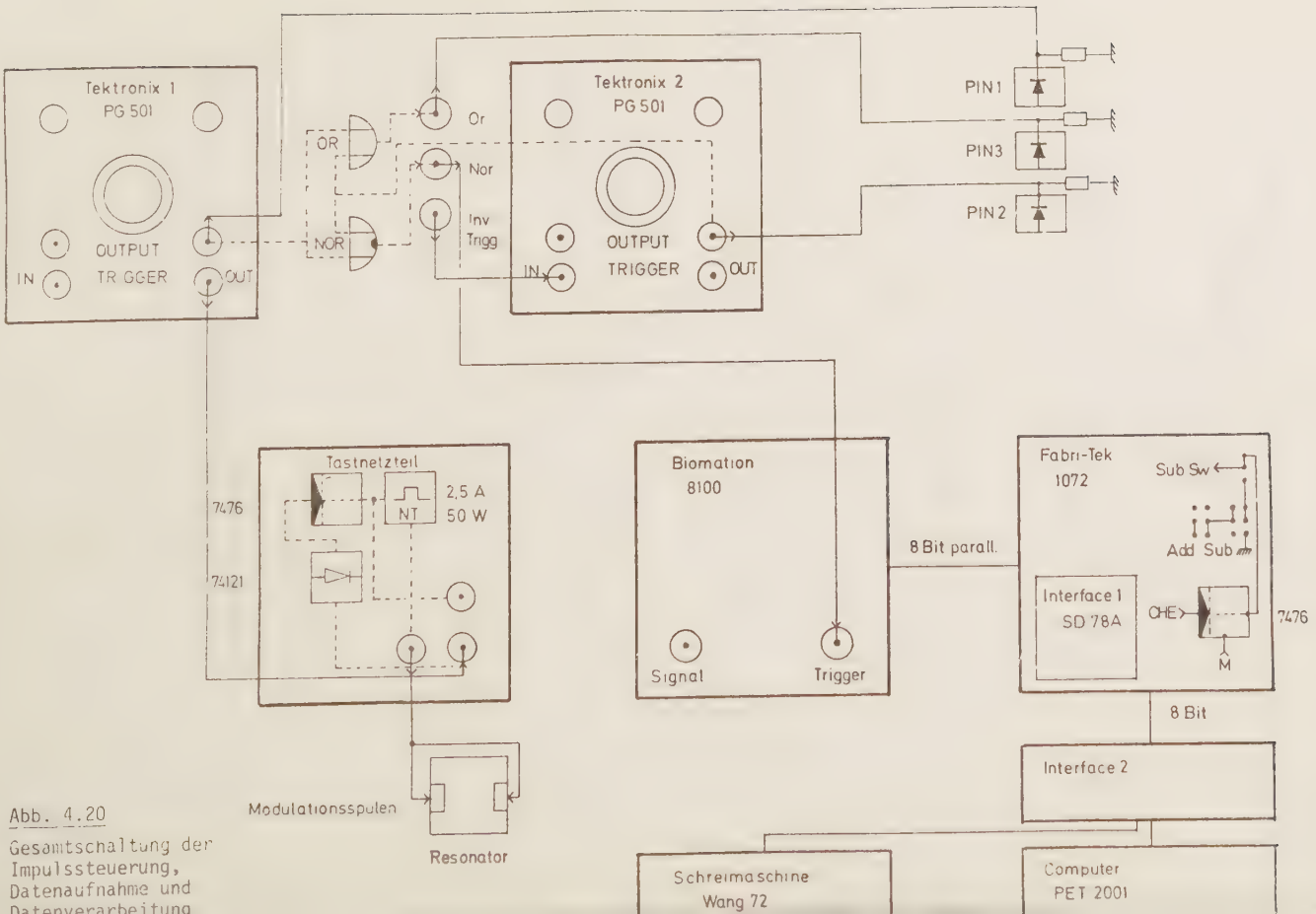


Abb. 4.20

Gesamtschaltung der Impulssteuerung, Datenaufnahme und Datenverarbeitung

Zentrale Steuereinheit waren zwei Pulsgeneratoren (Tektronix PG 501), die Pulse variabler Länge T_p und einstellbarer Wiederholzeit T_A liefern.

4.8.1 Einphasenbetrieb

Die Pulswiederholzeit ist gekoppelt an die Periode T_A (= 20 ms) eines internen Schwingkreises, die als 5 V TTL-Pegel über "Trigger" und "Invers Trigger" zugänglich ist.
Am Ausgang des Tektronix 1 liegt direkt das +5 V Pump-Steuersignal zur Ansteuerung der PIN-Dioden 1 und 3. Alle Steuerleitungen sind direkt am Verbraucher (PIN-Dioden) mit breitbandigen 50 Ω Widerständen reflexionsfrei abgeschlossen.

Über eine "NOR"-Schaltung wird die Logig des Pump-Signales invertiert, der positive Flankenanstieg am Ende dieses invertierten Pump-Signales triggert den Biomation für eine Aufnahme der ESR-Relaxation.

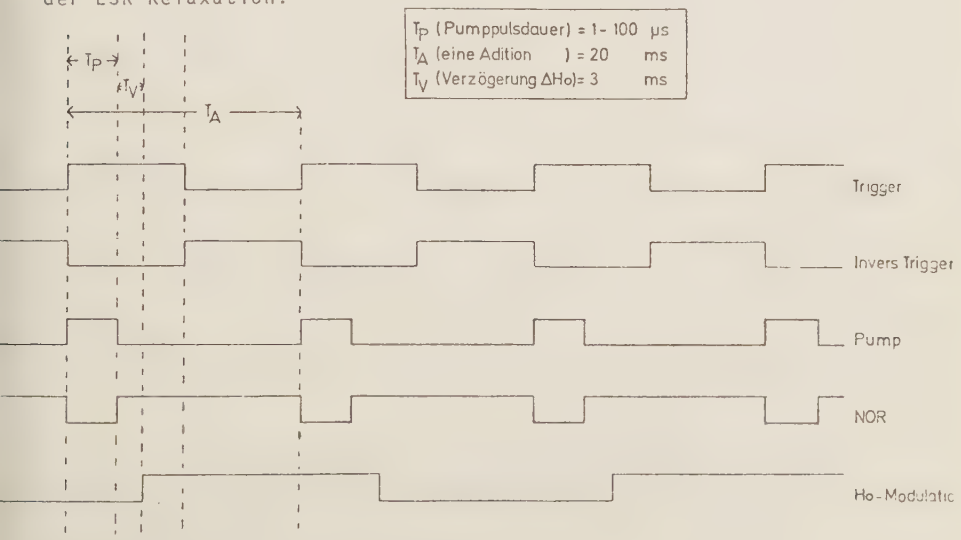


Abb. 4.21 Impulsdiagramm für den Einphasenbetrieb

Zur Steuerung der Feldtastung wird das Pump-Signal mit einem Verzögerungsbaustein (Monoflop 74121) um 3 ms verzögert auf einen Flip-Flop (7476) gegeben, der dann ein strombegrenztes Netzteil mit 2.5 A maximaler Stromabgabe tastet.
Diese Tastung hat an der induktiven Last der H_0-Modulationsspulen ein $\tau_L \lesssim 0.2$ ms, so daß nach der Verzögerung von 3 ms keine Störungen durch die H_0-Tastung zu erwarten sind und auch keine Überlappung mit dem T_1-Signal mehr stattfindet.
Bei dem Mittelwertrechner (Fabri-Tek 1072) wurde nachträglich durch den Einbau eines FLip-Flops (7476) die Möglichkeit einer alternierenden Addition-Subtraktion geschaffen.

1. (0^o Puls, ΔH_0 = aus) ⇒ Addition
2. (0^o Puls, ΔH_0 = ein) ⇒ Subtraktion

Dieses ist eine weitere Maßnahme, um H_0-feldunabhängige Verzerrungen in der Verstärkerkette durch "Austastung" zu vermindern. Dieses setzt natürlich voraus, daß man mit $H_0 + \Delta H_0$ vollständig aus der Resonanzlinie herausgelangt (typ $\Delta H_0 = 0.01$ Tesla).

4.8.2 Zweiphasenbetrieb

Das Signal "Invers Trigger" wird hier dazu benutzt, den zweiten Pulsgenerator zu triggern.
Die Pulslängen T_{P1} und T_{P2} werden mit einem Zähler (HP-Times Counter 5327 B) exakt gleich eingestellt.
Für die H_0-Modulation wird wieder die "Pumpphase 1" wie bei dem Einphasenbetrieb verwendet.
Man sieht jedoch, daß jetzt zwei Pump-Pulse "Phase 1" und "Phase 2" innerhalb eines Taktzustandes von ΔH_0 liegen.

Wird jetzt der Eingang "CHE" des Flip-Flops im Fabri-Tek mit dem Signal "Pumpphase 1" verbunden, so ergibt sich folgendes Programm:

1. (0^0 Puls, 180^0 Puls, ΔH_0 = aus) ⇒ Addition
2. (0^0 Puls, 180^0 Puls, ΔH_0 = ein) ⇒ Subtraktion

Dieses Prinzip des Zweiphasenbetriebes zur Unterdrückung der T_2-Effekte wurde von Hyde angegeben, der bei seiner Apparatur wahlweise das Signal auf einen invertierenden oder nichtinvertierenden Eingang schalten konnte.

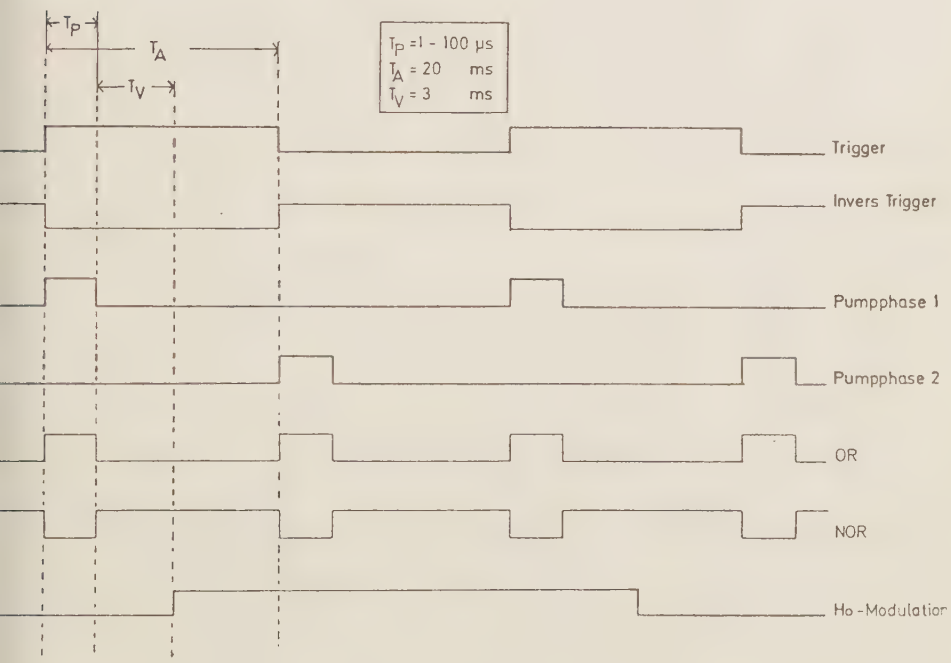


Abb. 4.22 Impulsdiagramm für den Zweiphasenbetrieb

Da bei dem Speicher des in dieser Arbeit verwendeten Mittelwertrechners (Fabri-Tek 1072) die Möglichkeit besteht, bis zu vier Spektren (4 x (256 Adressen x 16 bit)) zu speichern und anschließend einzelne Quadranten zu addieren oder zu subtrahieren, wurde die Möglichkeit des Kap. 4.8.2 zugunsten folgender Methode lediglich zu Vergleichszwecken eingesetzt.

4.8.3 Einphasenbetrieb mit 0^o und 180^o Phasenlage

Die Beschaltung ist die gleiche wie im Einphasenbetrieb 8.1.
Manuell wird am Phasenschieber $\Delta\varphi 10$ die 0^o Phase eingestellt, die Einzelspektren werden im ersten Quadranten (I) des Mittelwertrechners aufaddiert (mit dem alternierenden Betrieb der H_0-Tastung).
An den Präzisionsphasenschieber $\Delta\varphi 10$ wird dann die kalibrierte 180^o Phaseneinstellung vorgenommen, es wird im Quadranten II aufaddiert.
In III werden nach Ende der Messung die Spektren I (0^o) und II (180^o) addiert, man erhält das von T_2-Effekten eliminierte reine T_1-Signal.
Durch eine Subtraktion von I (0^o) - II (180^o) erhält man außerdem das T_2-Signal in IV (s. hierzu Abb. 5.2).
Man beachte, daß jetzt bei gleicher Meßzeit die Information des T_2-Signales gegenüber der Methode nach Kap. 4.8.2 zusätzlich gewonnen wird.

4.9 Interface als Schnittstelle zwischen Computer und Peripherie

Die erreichte Genauigkeit und Reproduzierbarkeit einer manuellen Auswertung (logarithmischen Auftragung) der teilweise stark verrauschten Exponentialfunktionen mit unbekannter Nullinie erwies sich als unzureichend

Die in dem Fabri-Tek Mittelwertrechner gespeicherte Exponentialfunktion sollte deshalb in einen Computer übertragen und dort analysiert (gefittet) werden. Die Ergebnisse sollen protokolliert und anschließend in einer logarithmischen Darstellung geplottet werden.

Es wird ein Interface beschrieben, das eine Ein- und Ausgabeverbindung von 16 x 8 Bit mit Peripheriegeräten erlaubt, die nicht der IEC-Norm entsprechen.

4.9.1 Anforderungen

Bei der Konzeption der Gesamtapparatur waren folgende Anforderungen an das dazugehörige Datenerfassungssystem zu stellen:

1. Aufnahme und Speicherung verschiedener Steuer- und Meßwerte, die in Form von digitalen Signalen (z.B. am BCD-Ausgang des Mittelwertrechners, oder als Steuersignale für den Plotter) vorliegen.
2. Die Meßdaten werden bearbeitet und sollen ergebnisabhängig weitere Prozesse einleiten.
3. Viele Einzelprozesse der Datenerfassung, Steuerung und Regelung von Peripheriegeräten ergeben einen

Meßablauf, der als Meßzyklus unter Veränderung einiger Parameter wiederholt werden soll.

4. Ein- und Ausgabe entsprechen nicht der IEC-Norm.

Der Einsatz eines Microcomputers stellt hierzu eine Lösung dar, wenn im Online-Betrieb in den Computer gegebene Daten von diesem anschließend gleich ausgewertet und Ergebnisse weiterverwendet und protokolliert werden können. Kann der Computer im Anschluß daran außerdem daten- und zeitabhängig über Ausgangsbefehle periphere Vorgänge einleiten, hat man einen Software gesteuerten, automatisierten Aufbau.
Dieses wurde im Versuch mit einem PET 2001 Computer (32-KByte-Version) und einem mit 8 PIAs (Peripheral Interface Adapter) vom Typ MC 6821 bestückten Interface realisiert, das 16 ein- und ausgabefähige 8-Bit-Anschüsse aufweist [62]. Steckerauswahl und Pinbelegung wurden gleich mit Hinblick auf die anzuschließenden Peripheriegeräte vorgenommen. Jede der Leitungen kann als Eingangs- und Ausgangsleitung durch Software programmiert werden, was eine hohe Flexibilität und Mehrfachbenutzung der Anschlüsse erlaubt. Interrupt- und Handshakebetrieb sind ebenfalls möglich [63].
Die Programmierung der PIAs sowie die Gerätsauswahl werden über den 8-Bit-Parallel-Ausgang des User-Ports am PET vorgenommen, die 8 Datenleistungen sind mit dem IEC-Bus verbunden.

Das Interface kann daher in Verbindung mit allen Microcomputern, die diese oder ähnliche 2 x 8-Bit-Anschlüsse aufweisen (PET, CBM, KIM) benutzt werden [64-66].
Da alle benutzten Peripheriegeräte nicht mit (IEC)-Normanschlüssen versehen waren, mußte die Beschaltung sowie der Aufbau des

Interfaces im Rahmen dieser Arbeit selbst vorgenommen werden. Eine ausführliche Schaltungsbeschreibung ist im Anhang (A 11) zu finden.

4.9.2 Einsatz des Interfaces

Das Konzept der Verbindung eines Computers mit den Peripheriegeräten über ein Interface wurde aus der Notwendigkeit heraus erstellt, die T_1-Ergebnisse aus den relativ komplexen Meßfunktionen (Exponentialfunktionen mit unbekanntem Nullpunkt) schnell zur Hand zu haben, um sofort ergebnisabhängige Entscheidungen treffen zu können.
Ein Zyklus dieser Auswertung von:

a) Datenübertragung Mittelwertrechner-Computer
b) Fit der Exponentialfunktion
c) Protokoll der Ergebnisse
c) Logarithmischer Plot

dauerte ca. 10-15 Minuten, in dieser Zeit wurde zumeist die nächste Messung vorbereitet.
Zeigten die Ergebnisse, daß eine Messung verworfen werden mußte, konnte sofort eine weitere unter gleichen experimentellen Bedingungen wiederholt werden.

4.10 Computerprogramm zur Berechnung der Relaxationszeit aus einer Exponentialfunktion

Nach der Datenübertragung des im Mittelwertrechners (Fabri-Tek 1072) aufaddierten Spektrums liegen im Computer 256 äquidistante

Datenpunkte mit einer maximalen Auflösung von 16 bit vor. Unter der Annahme, daß es sich bei den gespeicherten Daten um nur eine verrauschte Exponentialfunktion handelt, muß man ideal folgende Funktion annehmen:

$$Y(I) = Y_o \cdot \exp(-I/\tau) + Y_{offs} \qquad (4.41)$$

$Y(I)$	(verrauschte) Meßwerte
$I = 1,2,3...256$	I=laufende Speicheradresse
$\tau = T_1 \cdot \Delta t$	τ;T_1=unnormierte; normierte Zeitkonstante
$\Delta t = t/I$	Δt = Zeit pro Adresse
Y_o	Amplitude
Y_{offs}	Offset

Es bieten sich mehrere Verfahren an, das gesuchte T_1 zu ermitteln:

1. Graphisches Verfahren:
   a) Durch das Anlegen der zur x-Achse parallelen Tangente an die Exponentialfunktion wird Y_{offs} ermittelt.
   b) Aus der halblogarithmischen Auftragung läßt sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden T_1 bestimmen.

   Bei diesem Verfahren ist eine der Hauptschwierigkeiten die Ermittelung der Nullinie (Y_{offs}) [18], was vor allem bei verrauschten Kurven zu großen Fehlern führt.

2. Fit-Verfahren

   Die Funktion (4.41) wird an die Meßwerte Y(I) unter Optimierung dreier freier Parameter Y_o, T_1, Y_{offs} nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate approximiert (Least sqare fit).

Dieser Fit ist sehr Programm- und rechneraufwendig und kann nur auf einem größeren Fortran-fähigen Rechner durchgeführt werden.

Es wurde ein eigenes Verfahren entwickelt, daß die Benutzung eines Kleincomputers (PET 2001) möglich machte. Der Computer berechnete die Parameter Y_o, T_1, Y_{offs} in ca. 5 Minuten, mit einem anschließenden logarithmischen Plot konnte der Erfolg einer Messung unmittelbar kontrolliert werden.
Das Programm arbeitet nach der Methode der Linearisierung der gemessenen Exponentialfunktion und anschließender Lösung nach dem Gauss-Verfahren.
Die Linearisierung arbeitet unter Zuhilfenahme folgenden Integrals:

$$\int_o^I Y(i)di = - Y_o T_1 e^{-i/T_1} \Big]_o^I + Y_{offs} \cdot i \Big]_o^I$$

$$\int_o^I Y(i)di = - Y_o T_1 e^{-I/T_1} + Y_o T_1 + Y_{offs} \cdot I \qquad (4.42)$$

Die Meßkurve Y(I) läßt sich also darstellen:

$$Y(I) = - \frac{1}{T_1} \int_o^I Y(i)di + \frac{Y_{offs}}{T_1} \cdot I + (Y_{offs} + Y_o) \qquad (4.43)$$

Es handelt sich um ein lineares Gleichungssystem mit drei Koeffizienten:

$$Y(I) = a_i \cdot x_1(I) + a_2 \cdot x_2(I) + a_3 \cdot x_3(I) \qquad (4.44)$$

Mit dem Funktionensystem:

$$x_1(I) = \left[\sum_{i=0}^{I} Y(i)\right]$$

$$x_2(I) = [I]$$

$$x_3(I) = [1]$$

Die gesuchten Größen ergeben sich aus den Koeffizienten

$$T_1 = -\frac{1}{a_1}$$

$$Y_{offs} = -a_2 \cdot a_1$$

$$Y_o = a_3 - Y_{offs}$$

Das Gauß-Verfahren löst dieses lineare Gleichungssystem unter gleichzeitiger Minimierung des Fehlerquadrates [67].
Das benutzte Programm ermöglichte gleichzeitig die Berechnung der Standardfehler $S(a_i)$ der Parameter a_i.
Zur anschließenden graphischen Darstellung diente eine Wang 72 Computerschreibmaschine, die durch eine Rasterauflösung von $\lesssim$ 1 mm x 1 mm gut auflösende Plots mit der logarithmischen Darstellung aller 256 Punkte sowie der Ausgleichsgeraden ermöglichte.
Alle Fitwerte Y_o, T_1, Y_{offs}, deren Standardfehler und die Standardabweichung wurden protokolliert.

Abb. 4.23

Logarithmische Darstellung der Relaxationsfunktion - Original-Computerplot
$MetHb_{SL}$ (Pulver) ($\approx 1 \times 10^{18}$ Spins im Resonator);
T = 300 K;
P_p = 300 mW, T_p = 16 µs; $P_{Nachw.}$ = 1 mW; 1024 Aufadditionen;
a) 256 Punkte mit 100 ns/Punkt (·)
b) Computerberechnete Ausgleichsgerade (+)
T_1 (Fit) = 3.67 µs.

4.11 Die Temperiereinrichtung

Bei ESR-T_1-Messungen als Funktion der Temperatur muß der Probe die Wärme so zugeführt werden, daß eine Verstimmung oder Bedämpfung des Meßresonators vermieden wird.
Grundlage hierfür war eine AEG-Temperiereinrichtung, die als Wärmeträger einen temperierten Stickstoffgasstrom benutzt.

Die gewünschte Probentemperierung wird durch Mischen kalter und warmer Gasmengen auf den Sollwert geregelt, ein Thermoelement im Gasstrom nahe der Probe dient dabei als Temperaturmesser.
Das von der Fa. AEG vorgesehene Vorratsgefäß für das Kühlmittel (flüssiger Stickstoff) hatte nur ein Fassungsvermögen von 2.5 Litern, dies reichte bei einmaliger Füllung bei tieferen Temperaturen $T < 200$ K nur für eine Zeit $t_{mess} < 10$ Minuten.
Eine automatische Nachfülleinrichtung war nicht vorhanden, ein manuelles Nachfüllen störte das Regelsystem für ca. 15 Minuten.
Um bei tieferen Temperaturen längere Zeit ($t > 1$ Stunde) ungestört bei konstanter Temperatur messen zu können, wurde ein größerer Flüssigstickstoff-Vorratsbehälter mit einem Fassungsvermögen von mehr als 30 l angefertigt.
Durch die etwas längeren Gasleitungen vom Regelkreis zum Resonator war mit diesem System nur ein beschränktes Temperaturintervall von $T = 170 - 330$ k zu erreichen.
Die Regelgenauigkeit war in diesem Bereich besser als $\pm$ 1 Grad und konnte über länger als 8 Stunden aufrechterhalten werden.

5. Erste T_1-Messungen und erste theoretische Erklärungen

5.1 Nitroxylradikale in Flüssigkeiten

Die ESR-Spektren der in Flüssigkeiten gelösten freien Radikale und ihr Sättigungsverhalten lassen sich mit sehr guter Übereinstimmung durch das einfache BPP-Modell erklären [23, 18, 68].

Man findet zumeist eine größere Anzahl Hyperfeinlinien, die sich durch Hyperkonjugation aller an den Ringverbindungen des Radikals beteiligten Protonen erklären.

Bei der Hyperkonjugation führt nach Baker und Nathan [69] eine Verschiebung der Elektronen dieser Protonen (Elektronenverschiebung) dazu, daß diese Protonen auch zur Hyperfeinaufspaltung beitragen.

So findet man bei dem im Experiment benutzten Radikal Galvinoxyl im Lösungsmittel Heptan oder Toluol 2 x 5 Hyperfeinlinien der vier beteiligten Protonen ($m_s = \pm 1/2$) [70].

Die Anwesenheit des im Lösungsmittel gelösten Sauerstoffs verhindert bei Abb. 5.1a,c die Auflösung der Hyperfeinstruktur, dieses wird auf eine Wechselwirkung zwischen dem paramagnetischen Sauerstoff und den detektierten paramagnetischen Zentren zurückgeführt.

Eine genaue Untersuchung dieses Einflusses ist bei Hausser [71-72] zu finden.

Dieser gelöste Sauerstoff wurde mit Hilfe einer Hochvakuumapparatur entfernt. Man friert hierzu das Spinpräparat in der Lösung (in dem zu benutzenden Probenröhrchen) bei einer Temperatur von 77 k ein und taut unter Vakuum langsam wieder auf, dieser Vorgang wurde bei den benutzten Proben ca. fünf mal wiederholt.

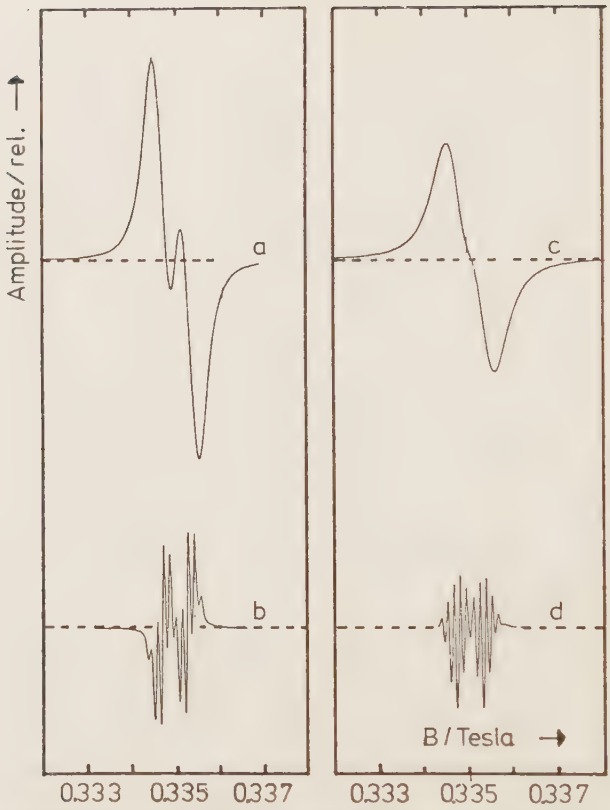


Abb. 5.1 Einfluß des im Lösungsmittel gelösten Sauerstoff auf die Linienbreite
a) 10^{-3} M Galvinoxyl in Heptan bei Raumtemperatur
b) Gleiche Probe wie a) mit gleicher Empfindlichkeit, die Probe wurde fünfmal nach Einfrieren in flüssigen Stickstoff unter Hochvakuum entgast.
c) 10^{-3} M Galvinoxyl in Toluol
d) wie b) entgast
Die Messungen wurden mit einem stationären ESR-Spektrometer durchgeführt, die Linienbreite wurde in beiden Fällen um den Faktor 10-15 verringert.

Dieses relativ aufwendige Verfahren der Sauerstoffbefreiung [33] bis auf einen Partialdruck von $< 1 \cdot 10^{-8}$ atm ($\approx 1 \cdot 10^{-5}$ Torr) war nötig, um an dieser Probe die Funktionsweise der Phasentastung (Kap. 4.8.3) zu demonstrieren.

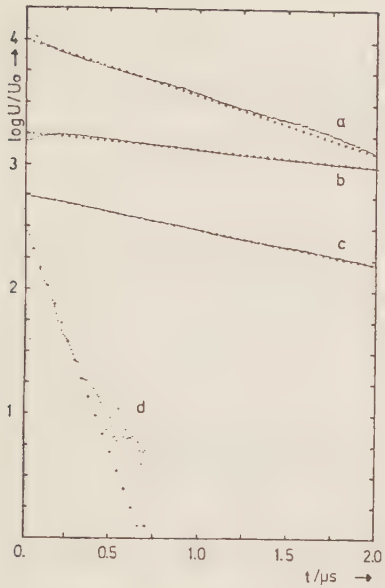


Abb. 5.3

Logarithmische Darstellung von Abb.3 nach Computerfit
(Die Original-Computerplots mit Meßpunkten (·) und Ausgleichsgeraden (+) werden hier vertikal verschoben in einem gemeinsamen Koordinatensystem dargestellt)

a. 0^{o}; scheinbare Relaxationszeit = 0.97 μs
b. 180^{o}; scheinbare Relaxationszeit = 3.50 μs
c. 0^{o} + 180^{o}; T_1 (Fit) = 1.51 μs
d. 0^{o} - 180^{o}; T_2 (Fit) = 0.12 μs

Abb. 5.2

Pumpphasentastung zur Trennung von T_2-Signalanteilen
Anregung der High-field-Linie von $5 \cdot 10^{-3}$ M Galvinoxyl in Heptan (entgast).
$P_{Nachw.}$ = 1 mW; P_{Pump} = 300 mW;
T_{Pump} = 16 μs
T = 22.5°C; τ_{RC} = 0.02 μs;
4048 Aufadditionen

a. Pumpphase 0^{o}
b. Pumpphase 180^{o}
c. Addiert a. + b. ⇒ 0^{o} + 180^{o} ⇒ T_1-Signal
d. Subtrahiert a. - b. ⇒ 0^{o}-180^{o} ⇒ T_2-Signal

Um meßbare T_2-Effekte (im Zeitbereich) aufzuzeigen, benötigt man sehr kleine Linienbreiten, im vorliegenden Fall $0.5 \cdot 10^{-4}$ Tesla, diese Linienbreite wurde nach ein- bis zweimaligen Evakuierens jedoch noch um den Faktor 3 überschritten.

Das Sättigungsverhalten einzelner Linien des benutzten Radikals (gelöst in Flüssigkeit) nach einem Zwei-Zustands-Modell war die Grundlage für eine neuartige, kinetische Methode der T_2-Messung. Die Anfangsamplitude (d.h. am Pulsende, bei t = 0) des saturation-recovery-Signals (erhalten mit der $\varphi = 90^{\circ}$ Methode, Kap. 4.8.1) erwies sich für Pulslängen $T_p < 10 \cdot T_2$ als stark abhängig von der Pulslänge T_p selbst und konvergierte für lange Pulslängen $T_p >> T_2$ gegen einen Endwert (= cw-Wert) [49].

Aus dieser Abhängigkeit läßt sich nach dem Zwei-Zustands-Modell T_2 berechnen.

Da es technisch sehr viel günstiger ist, kurze Pulslängen im Bereich 10^{-8} s ... 10^{-6} s zu erzeugen, als die T_2-Relaxationszeit in diesem Zeitbereich direkt zu messen, bietet dieses Verfahren gegenüber Direktzeitmethoden wie dem free-induction-decay oder der Spin-Echo-Methode erhebliche Vorteile.

Voraussetzungen hierbei sind:

1. T_1 kann mittels Sättigungserholung gemessen werden.
2. Die Linienform g(v) einer (homogenen) Linie ist bekannt.
3. Die H_1-Feldstärke am Ort der Probe muß bekannt sein.
4. Das saturation-recovery Signal ist eine einfache Exponentialfunktion, dieses schließt insbesondere die Anwesenheit zweier verschiedener Radikale mit verschiedenem T_1 aus.

5.2 Betrachtung der Magnetisierung bei gepulstem Betrieb mit Hilfe der Besetzungszahlen

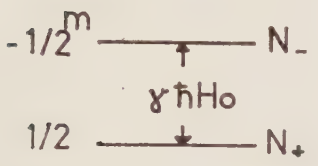


Abb. 5.4
Einfaches Zwei-Zustand-Spinsystem

Man betrachtet ein Spinsystem mit S = 1/2 mit einer (Zeeman-) Aufspaltung $m_s = +1/2; -1/2$ in einem äußeren Magnetfeld H_o.

Mit $\left.\begin{matrix} N+ \\ N- \end{matrix}\right\}$ Besetzungszahlen der Niveaus

$N = N+ + N-$ Gesamtbesetzung (bleibt konstant) (5.1)

$n = N+ - N-$ Besetzungsdifferenz (kann eine Funktion der Zeit sein).

Außerdem erhält man durch Umstellung:

$$N+ = 1/2\ (N + n)$$
$$N- = 1/2\ (N - n) \qquad (5.2)$$

Bei dem gepulsten ESR-Experiment interessiert man sich für die Übergänge [2,73]:

$$-\frac{dN_+}{dt} = \frac{dN_-}{dt} = (W_1\uparrow + W_{MW}\uparrow)\ N_+ - (W_1\downarrow + W_{MW}\downarrow)\ N_- \qquad (5.3)$$

Hierbei sind W_1 und W_{MW} die Raten für die Übergänge ↑ von + nach - bzw. ↓ von - nach + der Spinzustände induziert durch die Kopplung an das umgebende Gitter oder durch das Mikrowellen-H_1-Feld.

$$\frac{d}{dt}\ (N_+ - N_-) = -2(W_1\uparrow + W_{MW}\uparrow)\ N_+ + 2(W_1\downarrow + W_{MW}\downarrow)\ N_-$$

Mit der Gesamtrate $W = W_1 + W_{1W}$ erhält man mit Hilfe der Gl. (5.1) und (5.2):

$$\dot{n} = -(W\uparrow + W\downarrow)n + (W\downarrow - W\uparrow)N \tag{5.4}$$

Betrachtet man das Spinsystem ohne Einwirkung eines Mikrowellenfeldes $W_{MW} = 0$, so erhält man für den Gleichgewichtsfall:

$$\frac{N+0}{N-0} = \frac{W_1\downarrow}{W_1\uparrow} \quad \text{und mit} \quad n_o = N+_o - N-_o$$

$$(W_1\downarrow - W_1\uparrow) = n_o/N\ (W\uparrow + W\downarrow) \tag{5.5}$$

$$\dot{n} = (W_1\uparrow + W_1\downarrow)\ (n_o - n)$$

Den Kehrwert dieser durch die Kopplung an das Gitter erzeugten Übergangsraten nennt man die Spin-Gitter Relaxationszeit T_1.

$$W_1\uparrow + W_1\downarrow = \frac{1}{T_1} \tag{5.6}$$

Das eingestrahlte Mikrowellenfeld induziert zusätzlich folgende Obergänge.

$$\dot{n}_{MW} = -\frac{1}{4}\gamma^2 H_1^2 g(\nu) n = -2Wn \tag{5.7}$$

$g(\nu)$ Linienform des beobachteten Oberganges

Zusammenfassend ergibt sich für die Übergänge:

$$\dot{n} = \dot{n}_{MW} + \dot{n}_1$$

$$\dot{n} = -2Wn + \frac{n_o - n}{T_1} = -\left(2W + \frac{1}{T_1}\right) n + \frac{n_o}{T_1} \tag{5.8}$$

Für den GG-Fall ergibt sich die bekannte stationäre Lösung:

$$\dot{n} = 0$$

$$n_{cw} = \frac{n_o}{1+2\,WT_1} \tag{5.9}$$

mit $\sigma = 2\,WT_1$ Dem Sättigungsparameter.

Das ESR-Signal ist die vom Spinsystem absorbierte Leistung:

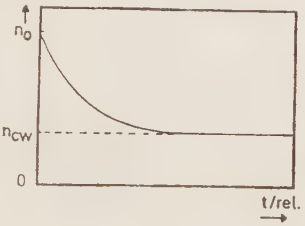
$$P = \frac{dE}{dt} = \hbar\omega W n = \hbar\omega n_o \frac{W}{1+\sigma} \qquad (5.10)$$

Für den allgemeinen Fall $\dot{n} \neq 0$ ergibt sich als Lösung von (5.7) [39]:

$$n(t) = \frac{n_o}{1+\sigma} + c \cdot e^{-(2W+\frac{1}{T_1})\cdot t}$$

Die Integrationskonstante c ergibt sich aus Randbedingungen, z.B. ist der Verlauf von n(t) beim Einschalten eines MW-Feldes:

Abb. 5.5
Verhalten der Besetzungsdifferenz n beim Einschalten eines sättigenden H_1-Feldes



Hier ist c (der Startwert) die GG-Boltzmann-Verteilung ($c=n_o$) und $n_{cW} = \frac{n_o}{1+\sigma}$ der im cw-Betrieb sich einstellende Endwert.
Die Zeitkonstante τ für den Vorgang ist $\tau = -(2W+1/T_1)^{-1}$.

5.3 Beschreibung der Relaxationseffekte durch eine analoge Netzwerktheorie

Bei der Betrachtung der zeitlichen, exponentiellen Abhängigkeit der Besetzungsdifferenz n(t) (Gl. 11) erscheint nicht ohne weiteres einsichtig, daß die Besetzungsdifferenz beim Einschalten eines kleinen Mikrowellenfeldes mit $2W \ll \frac{1}{T_1}$ mit der Zeitkonstante T_1, der Spin-Gitter-Relaxationszeit gegen den neuen Gleichgewichtswert n_{cw} strebt.

Im analogen Schaltbild wird das Spinsystem durch einen Kondensator der Kapazität C dargestellt, dessen Spannung U_c (t) ein Maß für die Besetzungsdifferenz sein soll.

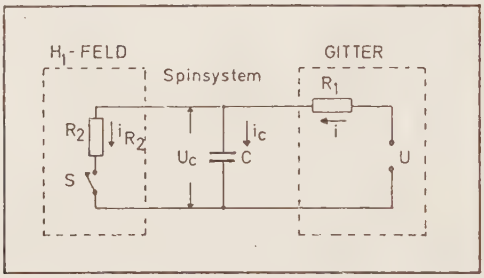


Abb. 5.6 Ersatzschaltbild für den analogen Vorgang beim Ein- und Abschalten eines H_1-Feldes

Das Gitter lädt mit der Spannung U den Kondensator C über den Widerstand R_1 (analog T_1) auf.

Schaltet man das MW-Feld ($1/R_2$) ein, so wird der Kondensator bis zur Spannung

$$U_c = U \frac{R_2}{R_1+R_2} \quad \text{entladen } (R_2 \to \frac{1}{2w}). \tag{5.11}$$

$$i(t) = \frac{U-U_C(t)}{R_1} \qquad \text{Gesamtstrom} \tag{5.12}$$

$$i_{R2}(t) = \frac{U_c(t)}{R_2} \qquad \text{Strom durch } R_2 \tag{5.13}$$

$$i_c(t) = \frac{dU_C(t)}{dt} \qquad \text{Strom durch C} \tag{5.14}$$

zusammenfassend mit: $i(t) = i_C(t) + i_{R2}(t)$

$$\dot{U}_C(t) = U_C(t)\cdot(\frac{1}{CR_1}+\frac{1}{CR_2}) - \frac{U}{CR_1} \tag{5.15}$$

Diese Differentialgleichung hat die gleiche Form wie die der Besetzungsdifferenzen (5.8), beschreibt also den analogen Vorgang. Die Lösung von (5.15) unter Berücksichtigung der Randbedingungen lautet beim Einschalten von Schalter S:

$$U_C(t) = U_C(\infty) + U_{R1}(\infty)\, e^{-\left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}\right)} \tag{5.16}$$

mit

$$U_C(\infty) = U \cdot \frac{R_2}{R_1 + R_2}$$

$$U_{R_1}(\infty) = U \frac{R_1}{R_1 + R_2}$$

$$\tau_1 = CR_1$$

$$\tau_2 = CR_2$$

Das Netzwerk verhält sich auch bei den Grenzfällen eines sehr großen und sehr kleinen MW-Feldes analog:

1. $R_2 \gg R_1$ d.h. schwaches MW-Feld

$$U_C(t) = U\left(1 + \frac{R_1}{R_2} \exp(-t/\tau_1)\right) \xrightarrow{t\to\infty} U \tag{5.17}$$

(keine Störung der Boltzmann-Verteilung)

2. $R_2 \ll R_1$

$$U_C(t) = U\left(\frac{R_1}{R_2} + 1 \cdot \exp(-t/\tau_2)\right) \xrightarrow{t\to\infty} 0 \tag{5.18}$$

(volle Sättigung)

5.4 Ein neues dynamisches Verfahren zur Bestimmung von T_2: Berechnung der T_2-Werte aus den Anfangsamplituden nach dem Pump Puls

Trägt man die aus dem Computerfit gewonnene Anfangsamplitude U_o (t=0) gegen die Pumppulsdauer T_p auf, so erhält man nach dem einfachen Modell der Besetzungsdifferenzen n mit $U_{Sign.} \sim n$:

$$U_o(T_p) = U_\infty[1-\exp(-(2W + \frac{1}{T_1})\cdot T_p)] \qquad (5.19)$$

Für freie Radikale in Flüssigkeiten wurde für dieses Modell gute Übereinstimmung beobachtet (s. Abb. 5.7).
Nimmt man für die Linienform als den einfachsten Fall einer Lorenz-Linie an, so ist [73]:

$$W = \frac{1}{4}\gamma^2 H_1^2 g(\nu) \qquad \gamma = \frac{e\hbar}{2m} \qquad (5.20)$$

$$g(\nu_o) = 2\,T_2 \qquad \text{für die Linienmitte}$$

Aus der Abb. 5.7 ermittelt man (mit T_1 = 1,6 µs/sr-gemessen):

$$W = 0.6\cdot 10^6\ s^{-1}$$

Das H_1-Feld hat bei einer Resonatorgüte von 3000 (mit Probe) und einer Pulsleistung von 300 mW (am Resonator) die Größe:

$$B_1 = 0.2\cdot 10^{-4}\ \text{Tesla}.$$

T_2 läßt sich somit berechnen:

$$T_2 = \frac{2W}{\gamma^2 H_1^2} = 9.5\cdot 10^{-8}\ s \qquad (\text{bei } 21^oC) \qquad (5.21)$$

Bei der direkten Messung nach Abb. 5.3 erhielt man

$$T_2 = 12.0\ \ 10^{-8}\ s \text{ bei } 22{,}5^oC,$$

für diese grobe Abschätzung (die größten Schwierigkeiten bereitet die exakte Messung von H_1) eine gute Übereinstimmung.

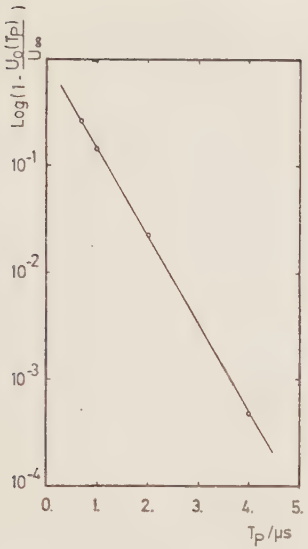


Abb. 5.7

Abhängigkeit der Anfangsamplitude $U_0(t=0)$ nach dem Pumppuls von der Pumppulsdauer T_p.
1 mM Galvinoxyl in Toluol;
P_p = 300 mW;
$P_{Nachw.}$ = 1 mW.
T_p (log. Auftragung)

5.5 Messungen am Festkörper: röntgenbestrahlte Aminosäuren

Es wurden gesättigte Lösungen (Lösungsmittel Wasser) von a) β-Alanin b) Glycin hergestellt, die nach ca. vier Wochen (an Raumatmosphäre) bei T = 4°C auskristallisiert waren.

Die Proben wurden pulverisiert und mit einer Dosis von ≈ 1 Mrad ca. 15 Stunden x-bestrahlt.

Durch diese Einwirkung ionisierender Strahlen entstehen infolge der Zerstörung der Elektronenpaarbindungen ungepaarte Elektronen bzw. freie Radikale [75]. Diese erweisen sich als sehr stabil und können mitunter Monate oder Jahre nach der Bestrahlung noch nachgewiesen werden, jedoch kann sich das ESR-Spektrum in dieser Zeit erheblich ändern.

Nähere Untersuchungen hierzu, insbesondere zur Erklärung der stationären ESR-Spektren, findet man z.B. bei Schoffa [34].

Die benutzten bestrahlten Aminosäuren waren im Rahmen dieser Arbeit wegen folgender Eigenschaften besonders interessant:

a) Ein gutes Sättigungsverhalten (bei 100 mW Pumpleistung war annähernd volle Sättigung erreicht)
b) Ein gutes Verhältnis Signal-zu-Rausch (große Spinzahl im Resonator)
c) Die im Zeitbereich unproblematische auszulösende T_1-Relaxation von > 30 µs.

Diese Proben leisteten bei der Anfangsjustierung und Optimierung der Meßapparatur wertvolle Dienste.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen von T_1 im Temperaturbereich 170-330 K hatten in erster Linie das Ziel, die Funktionsfähigkeit der Apparatur, insbesondere im Hinblick auf die Temperaturstabilität der Kompensationsbrücke zu sichern. Dieses erschien im Hinblick auf geplante Anschlußmessungen von primärer Bedeutung.

Zusätzlich lassen jedoch die ermittelten Temperaturabhängigkeiten erste Rückschlüsse auf mögliche Relaxationsmechanismen (bestrahlte Aminosäuren) bzw. Konformationsänderungen (Hämoglobin) zu, wie noch gezeigt wird.

Eine genauere Analyse der Relaxationsprozesse, die zum gemessenen T_1 beitragen, erfordert jedoch eine große Zahl von Einzelmessungen in einem Temperaturbereich, der sich bis in das Gebiet

$$KT_0 \approx h\nu \rightarrow T_0 \lesssim 5K$$

erstrecken sollte.

Derartige Messungen sollen in einer an diese Arbeit anschließenden weiteren Arbeit durchgeführt werden.

5.6 Allgemeines zum Temperaturverhalten von T_1 in Festkörpern

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate $1/T_1$ nach Abb. 5.8 und 5.11 ist in erster Näherung proportional zur Temperatur. Der vermessene Temperaturbereich ist immerhin so groß, daß man Prozesse einer Abhängigkeit von T mit hohen Potenzen (indirekte Prozesse zeigen z.B. eine Abhängigkeit von $1/T_1 \sim T^7$ oder T^9) ausschließen kann, im folgenden sollen daher lediglich einige in Frage kommende Prozesse der Abhängigkeit

$$1/T_1 \sim T \quad \text{betrachtet werden.}$$

Die Gesamtrelaxationsrate setzt sich zusammen aus der Strahlenfeld-induzierten und der Gitter-induzierten, wobei erstere bei ESR-Messungen keine Rolle spielt. Die formale Behandlung ist jedoch ähnlich, deswegen werden die relevanten Beziehungen hier durch die Strahlenfeld-induzierten "Spin-Gitter"-Übergangsraten hergeleitet.

a) Es sind die "Spin Gitter"-Übergangsraten $W_1\uparrow$ und $W_1\downarrow$ zu untersuchen:

$$\frac{1}{T_1} = W_1\uparrow + W_1\downarrow$$

$$W_1\uparrow = B\cdot\rho \qquad \rho = \text{elektromagnetische spektrale Strahlungsdichte} \qquad (5.22)$$

$$W_1\downarrow = A+B\cdot\rho = B\cdot\rho\cdot\exp(h\nu/KT_0) \qquad h\nu = \text{Übergangsenergie} \qquad (5.23)$$

B ist hierbei der Einstein-Koeffizient der stimulierten Emission bzw. Absorption [73].

A ist der Koeffizient der spontanen Emission.

Man sieht, daß Übergänge von $N_+ \rightarrow N_-$ nur stimuliert werden können.

Die Spin-Gitter Übergänge werden hauptsächlich induziert durch Photonen mit der Energie $h\nu$.

Die Verteilung dieser Photonen ist eine Bose-Einstein Verteilung [2, 76]

$$\rho = C \cdot \frac{1}{\exp(h\nu/KT_o)-1}\, d\omega \qquad (5.24)$$

Damit wird

$$\frac{1}{T_1} = B \cdot C \; \frac{\exp(h\nu/KT_o)+1}{\exp(h\nu/KT_o)-1} = B \cdot C \cdot \coth\left(\frac{h\nu}{2KT_o}\right) \qquad (5.25)$$

Als "Hochtemperaturnäherung" ergibt sich im Mikrowellenbereich $h\nu << KT_o$:

$$\frac{1}{T_1} = B \cdot C \cdot \coth(\varepsilon) = B \cdot C \; \frac{2KT_o}{h\nu} \approx T_o \qquad (5.26)$$

Der Anteil der Photonen zur Spin-Gitter-Relaxationsrate ist jedoch gering, wichtiger werden Phononenprozesse, die jedoch ebenfalls mit der Bose-Einstein Verteilung Temperaturabhängigkeiten nach 5.26 zeigen.

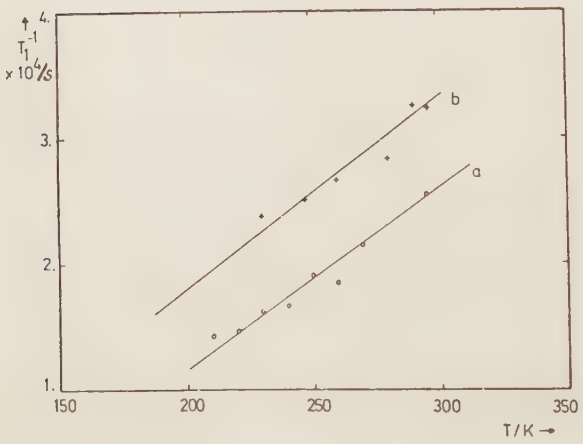


Abb. 5.8

T_1-Messungen an röntgenbestrahlten Aminosäuren Strahlzeit 15h; Dosis ≈ 1 M_{rad}; Probenmenge im Resonator ($6 \cdot 10^{17}$ Spins);

a) Alanin (pulverisierte Kristalle)
b) Glycin (pulverisierte Kristalle)

P_{Pump} = 300 mW;

T_{Pump} = 16 µs;

$P_{Nachw.}$ = 1 mW.

b) Ein weiterer möglicher Prozeß mit dieser Temperaturabhängigkeit wurde 1932 von Waller berechnet [2, 73].
Gitterschwingungen modulieren die Spin-Spin Wechselwirkung der betrachteten (benachbarten) Spins, Übergänge sind verbunden mit der Emission der Absorption eines Phonons der Energie $h\nu$.

c) Bei einem ähnlichen, von Van Vleck 1939 untersuchten Prozeß modulieren die Gitterschwingungen (Phononen) die Spin-Bahn Kopplung und sind somit für Übergänge verantwortlich.

Bei allen bislang genannten Relaxationsprozessen handelt es sich um direkte Prozesse, ein Übergang ist verbunden mit der Emission und Absorption eines Photons oder Phonons der Übergangsenergie $h\nu$.
Die Verteilung der beteiligten Quanten - Photonen oder Phononen - ist eine Bose-Einstein Verteilung nach Gl. 5.24, als Temperaturabhängigkeit über einen weiten Bereich erwartet man [2]:

$$1/T_1 \sim \coth\left(\frac{h\nu}{2KT_o}\right)$$

d) Von einigen Autoren durchgeführte Abschätzungen der Relaxationszeiten nach Modellen direkter Übergänge ergeben gegenüber Messungen bei Temperaturen $T > 1K$ bis zum Faktor >1000 größere T_1-Werte.
Eine Erklärung hierfür ist, daß bedingt durch die Bose-Einstein Verteilungsfunktion nur sehr wenige Quanten die richtige Übergangsenergie $h\nu$ haben, es müssen daher zusätzlich Prozesse "höherer Ordnung", das sind indirekte Prozesse,

die einen 2. oder 3. Energiezustand zwischenschalten, angenommen werden.

Gamble et al. [18] fanden bei röntgenbestrahlten Acetyl-(d,l)-alanine im Temperaturbereich von 2-300K eine Abhängigkeit

$$1/T_1 \sim \mathrm{csch}(h\nu/KT_o) \qquad (5.27)$$

die für einen Orbach-Aminov Prozeß (indirekter Prozeß höherer Ordnung) charakteristisch ist.

Als Hochtemperaturnäherung für diese Abhängigkeit nach 5.27 gilt ebenfalls:

$$1/T_1 \sim T_o$$

6. T_1-Messungen an spinmarkiertem Hämoglobin

6.1 Das Hömoglobinmolekül

In den letzten Jahrzehnten hat sich das Hämoglobinmolekül zum Standardmolekül für viele biophysikalische und biochemische Untersuchungen entwickelt.

Es sei an dieser Stelle auf die zahlreiche Literatur verwiesen [77, 78], hier nur eine kurze Übersicht:

Die Struktur wurde im wesentlichen von Perutz und Mitarbeitern 1968 [79] durch röntgenspektroskopische Untersuchungen aufgeklärt, es besteht aus vier Untereinheiten (α_1,α_2,β_1,β_2), die dem ebenfalls im Organismus (Muskel) vorkommenden Myoglobin ähnlich sind. Jede der vier Untereinheiten beinhaltet, geschützt durch die umgebende Struktur der Polypeptidketten ("Häm-Tasche"), ein zentrales Eisenatom, das ein Sauerstoffatom als Liganden binden kann.

Das Eisen liegt im Fall eines physiologisch intakten Hb-Moleküles als zweiwertiges Eisen Fe^{2+} vor, im Fall einer Beladung mit Sauerstoff bezeichnet man es dann als oxyHb, sauerstofffrei als desoxyHb.

Einen für die vorgenommenen Untersuchungen chemisch stabileren Zustand nimmt das Hb an, wenn das Eisen im dreiwertigen Zustand Fe^{3+} vorliegt. In dieser als MetHb bezeichneten Form ist zwar seine wichtige Funktion als Sauerstoffträger verloren, für die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen war jedoch diese Abweichung nicht wichtig, da die Proteinstruktur als solche im wesentlichen erhalten bleibt.

6.2 Die Technik der Spinmarkierung

Um an Proteinen oder anderen großen Biomolekülen Untersuchungen mittels Elektronenspinresonanz vornehmen zu können, sind Techniken entwickelt worden, kleine paramagnetische Moleküle chemisch an bestimmte Stellen des großen Moleküls zu binden.

Aus den mit diesen "spingelabelten" Molekülen gewonnenen stationären Spektren lassen sich wertvolle Informationen gewinnen über:

a) Bewegung des Spinlabels selbst
b) Bewegung des Biomoleküls
c) Konformationsänderungen des Biomoleküls
d) Strukturen des Biomoleküls
e) Dynamische Abläufe im Biomolekül

Diese Information beschränkt sich im allgemeinen auf Vorgänge, die auch einen merklichen Einfluß haben auf die unmittelbare Umgebung des Spinlabels selbst.

In der von McConnell [80] entwickelten Methode für das Hb besteht der Spinlabel aus einem Nitroxidradikal mit einem ungepaarten Elektron (S = 1/2) in dem $2p\Pi$-Orbitals des Stickstoffatoms (I=1), dieses wird an eine spezifische Stelle des Hb-Moleküls (ß 93) angelagert.

Diese Stelle ist besonders sensitiv bezüglich Konformationsänderungen zwischen oxyHb und desoxyHb. Das stationäre MetHb Spektrum gleicht dem oxyHb Spektrum, weil der Spinlabel bei beiden in der gleichen Position vorliegt, eingebettet in einer "Tyrosintasche" des HC2 (ß 145), und so in der Bewegung stärker eingeschränkt ist als beim desoxyHb, bei dem der Spinlabel außerhalb der Tyrosintasche frei beweglich ist [3, 81].

Bedeutung [illegible] für die vorgenommenen T_2-Messungen war die Tatsache, daß mit genauer Kenntnis von g- und A-Tensoren [7] auch die Berechnung der "Wackelgeschwindigkeit" (τ_C) und des "Wackelwinkels" der stochastischen Bewegungen des Spinlabels möglich war.

Während die Rotationsbewegung des Myoglobins selbst ($\tau_R \approx 10^{-7}$ s) eine Anisotropie nicht herausmittelt, das Spektrum also festkörperähnlich ist, zeigte Plewa [5] durch Computersimulationen der ESR-Spektren, daß die Spinlabelbewegungen im Bereich einiger hundert MHz liegen, und einen merklichen Einfluß auf das Spektrum haben.

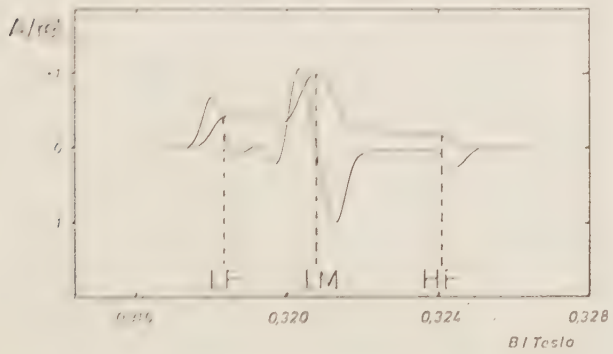


Abb. 5.9
Absorptionsspektrum vom $MetHbs_L$ und dessen erste Ableitung [aus 7].
Gemessen wurde in der flüssigen Phase die Spektrenmitte (LM), am Hb-Pulver die Linienmitte (LM) und im Hochfeldbereich (HL).

6.3 Präparation der spinmarkierten Hämoglobinkristalle

Die Präparation des MetHb aus Pferdeblut erfolgt analog der Präparation aus menschlichem Blut nach der Methode von Benesch et al. [82].

Dieses MetHb wurde nach der Methode von McConnell mit dem Spinlabel (N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)jodoacetamid), im folgenden als IAA-SL bezeichnet, an das Cystein G9 (β 93) markiert.

Das spinmarkierte Hämoglobin wird im folgenden als $MetHb_{SL}$ bezeichnet.

Die Präparation der Kristalle erfolgte nach Perutz [83]. Als Pufferlösung wurde verwendet:

2 Volumina einer 4.0 molaren $(NH_4)_2SO_4$ Lösung und

1 Volumenanteil einer 2.0 molaren $(NH_4)_2HPO_4$ Lösung.

(≙ pH = 7.5; Anionenmolarität 3.3).

Die verwendeten Kristalle waren bereits mehrere Monate alt, liegen jedoch als Met-Hb in einer sehr stabilen Form vor.

Von besonderem Interesse bezüglich der T_1-Messungen war die Frage, ob sich die in dieser Arbeit verwendete saturation recovery Technik auch auf spinmarkierte Biomoleküle wie das $MetHb_{SL}$ anwenden läßt.

6.4 T_1-Messung von $MetHb_{SL}$ in wässrigen Lösungen

Huisjen und Hyde [21, 18] geben eine Messung von 10^{-3} molaren spinmarkierten (Maleimide-SL) Hb in wässriger Lösung als Beispiel für die Empfindlichkeit ihrer Apparatur an.

Diese Messungen bereiten bezüglich des Signal-zu-Rausch Verhältnisses S/N aus folgenden Gründen besondere Schwierigkeiten:

a) geringe Spinkonzentration

b) Da das Lösungsmittel Wasser in dem Frequenzbereich der Nachweis- und Pumpleistung (≈ 10 GHz) hohe dielektrische Verluste aufweist [94], kann die Probe nur ein durch die E- und H-Feldverteilung im Resonator bedingtes, geringes Volumen V_p haben.

Bei dem benutzten Probenresonator R1 konnten nur Probenkapillare mit einem Durchmesser ø ≤ 1 mm mit einer Kapillarlänge von 20 mm im Resonator verwendet werden, die Spinzahl n_{spin} im Resonator war mit:

$$n_{spin} \leq c \cdot V_p \cdot L \approx 10^{16}$$

c = molare Konzentration ($c = 10^{-3}$ M)

V_p = Probenvolumen im Resonator ($V_p = 15.7$ mm^3)

L = Loschmidt-Zahl ($L = 6 \cdot 10^{23}$ Mol^{-1})

um den Faktor 60-100 geringer als bei den vorher beschriebenen Messungen an bestrahlten Aminosäuren und am Galvinoxyl.

c) Sogar bei dem relativ geringen Probendurchmesser von 1 mm kommt es zu einer geringen Erwärmung der Probe durch das E-Feld im Resonator, dieses macht eine häufige Nachjustierung der Mikrowellenbrücke notwendig.

Auch bei den in dieser Arbeit vorgenommenen T_1-Messungen an Hb in wässrigen Lösungen erwies es sich, daß bei der Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ M wohl die untere Nachweisgrenze bezüglich des Verhältnisses S/N - bedingt durch die geringe Spinanzahl - und der

Stabilität - bedingt durch Verstimmung des Resonators durch Temperaturänderung der Probe - erreicht war.
Die zeitliche Auflösung von T_1 im Bereich 1-2 µs war dagegen ohne weitere Schwierigkeiten möglich.

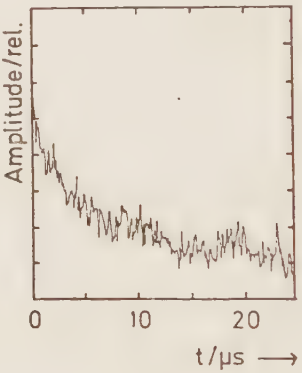


Abb. 5.10
Beispiel für die Empfindlichkeit des Spektrometers
2×10^{-3} M - $MetHb_{SL}$ in Pufferlösung
ø Probenkapillare ≈ 1 mm;
Kapillarenlänge im Resonator 2 cm;
P_P = 300 mW; T_P = 16 µs; $P_{Nachw.}$ = 1 mW;
8192 Aufadditionen; T_1(Fit) = 1,83 µs.

Gemessen wurden in der wässrigen Lösung die Konzentrationen:

c) $2 \cdot 10^{-3}$ molar ⇒ T_1 = 1.8 µs (4 Messungen gemittelt)
S/N = Anfangsamplitude/Rauschamplitude ≈ 4 für eine Messung

d) $5 \cdot 10^{-3}$ molar ⇒ T_1 = 1.6 µs (4 Messungen gemittelt)
S/N ≈ 10 für eine Messung

Messungen bei der Linienmitte (LM) und der high field Linie (HL) unterschieden sich nur unwesentlich.

Diese Empfindlichkeit wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch ohne den von Huisjen und Hyde [20, 21] verwendeten Bimodalresonator erreicht, dessen Abgleich bekanntlich erhebliche Schwierigkeiten bereitet, wie durch längere eigene Untersuchungen bestätigt wurde.
Anstelle dessen wurde hier das von Redhardt [29] angegebene Verfahren der Mikrowellenkompensationsbrücke verwendet.

6.5 Messungen an $MetHb_{SL}$-Pulver

Ein wesentlich besseres Verhältnis S/N ließ sich bei Messungen an pulverförmigen Hämoglobin erziehlen.
Es war $n_{spin} \approx 1 \cdot 10^{18}$ im Resonator.
Das benutzte Pulver wurde aus vorliegenden Hb-Kristallen durch leichtes Zerstoßen gewonnen und bestand einmal aus sehr kleinen, unzerstörten Hb-Kristallen, zum anderen zu einem unbekannten, aber wahrscheinlich größeren Teil aus Hämoglobin, das aus zerstörten Kristallen stammt und dem lyophilisierten (gefriergetrockneten) Hb ähnlich ist.
Die genaue Zusammensetzung der Mischung, sowie die Konzentration freier Spinlabel wurde nicht bestimmt.
Da der Wasseranteil bei den an normaler Raumatmosphäre getrockneten Hb-Kristallen in der Größenordnung von 50-60 Gewichtsprozenten liegt [38], der von lyophilisierten Hb bei etwa 30-50 Gesichtsprozenten, konnte der Innendurchmesser des Probenröhrchens nicht größer als ≈ 2.5 mm gemacht werden, die dielektri-

schen Verluste führen sonst zu einer Verschlechterung des S/N-Verhältnisses [61].

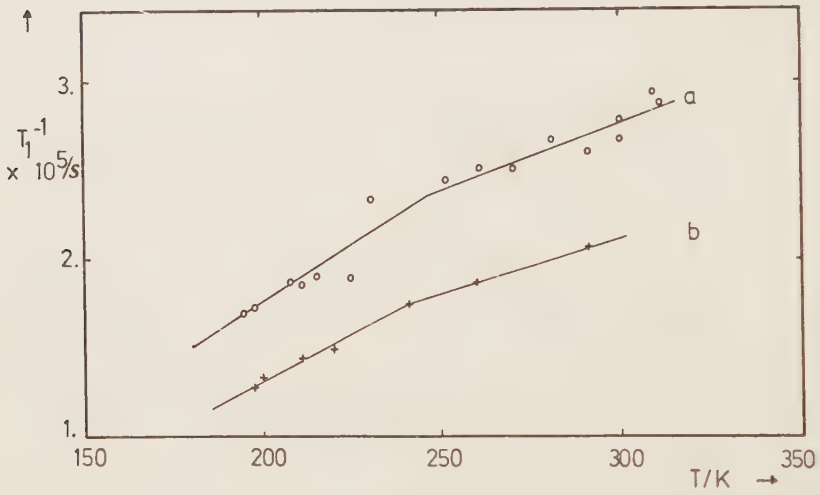


Abb. 5.11

Temperaturabhängige T_1-Messungen an spingelabelten Met-Hämoglobin
Probenmenge im Resonator ($\approx 1 \cdot 10^{18}$ Spins)
P_{Pump} = 300 mW; T_{Pump} = 16 µs; $P_{Nachw.}$ = 0.5 mW.

a) $MetHb_{SL}$ bei Raumtemperatur auskristallisiert und pulverisiert.
b) Probe nach ca. 50 h einer Pumpleistung von 300 mW ausgesetzt (durch Pulsleistung getrocknet).

Der Vorgang a → b konnte durch Zugabe von wenig Wasser rückgängig gemacht werden.

6.6 Ergebnisse der T_1-Messungen am $MetHb_{SL}$ und erste Erklärungen

6.6.1 Der Einfluß des Wassergehaltes der Probe

Die Kurve a) zeigt die erste temperaturabhängige T_1-Messung an dem an Raumatmosphäre getrockneten $MetHb_{SL}$-Pulver.
Bei späteren weiteren Messungen zeigte sich, daß bei gleichen Temperaturen die T_1-Werte nicht reproduzierbar waren, sondern ständig etwas größer wurden, die Kurve b) wurde nach ca. zweiwöchigen Pulsexperimenten (mit ca. 5-maligen Einfrieren auf 170K und Auftauen) am gleichen Hb-Präparat gewonnen.
Dieser Effekt war am ausgeprägtesten bei Messungen im ESR-Hb-Spektrum zu hohen H_0-Feldstärken hin (high-field-Linie, HL), die bei den folgenden Messungen benutzt wurde.
Nach genaueren Untersuchungen bestätigte sich die Vermutung, daß der sinkende Wasseranteil der Probe Ursache der T_1-Erhöhung war.

Nach Zugabe von wenig Wasser zur Probe b) wurden die T_1-Zeiten wieder kürzer und erreichten annähernd das Niveau von a).

Der Wasseraustritt aus dem Hb-Pulver wurde wahrscheinlich durch die Mikrowellenleistung (P_P und P_{Nachw}) in Verbindung mit dem mehrmaligen Vorgang des Einfrierens bis 170K und Auftauen des Präparates verursacht.
Quantitative Untersuchungen der Wassermenge im Pulver wurden nicht angestellt, aus ihnen ließen sich jedoch eventuell wertvolle weitere Informationen entnehmen.

6.6.2 Temperaturabhängigkeit der T_1-Werte von Hb-Pulver

Die mit der Temperatur anwachsende Relaxationsrate $1/T_1$ zeigt im Temperaturbereich 200-250K ein merkliches Abknicken, einen Übergang zu einer geringeren Steigung.

Ein solches Verhalten kinetischer Daten, gemessen an Hämoglobin und Myoglobin, wurde nicht nur bei der ESR-T_1-Messung dieser Arbeit beobachtet, sondern von verschiedenen anderen Autoren:

a) Frauenfelder et al. [37] messen mittels der Röntgenspektroskopie ein $\langle x^2 \rangle$, eine mittlere quadratische Abweichung (von der fiktiven Ruheposition) der streuenden Teilchen (Gitterpunkte) des Probenkristalles.

   Speziell konnte an MetMb-Kristallen bestimmt werden:

   1. $\langle x^2 \rangle_c$, die mittlere quadratische Abweichung, hervorgerufen durch Übergänge in Konfigurations-Subzustände. Diese Subzustände ergeben sich aus den Möglichkeiten eines Proteinmoleküles, verschiedene Strukturzustände "Subzustände" anzunehmen, zwischen denen nach Frauenfelder Übergänge möglich sein sollen.

   2. $\langle x^2 \rangle_\nu$, hervorgerufen durch Vibrationen. Dieser Term beinhaltet die mittlere quadratische Abweichung der einzelnen Atome von ihrer Ruheposition.

   3. $\langle x^2 \rangle_{c\nu} = \langle x^2 \rangle_c + \langle x^2 \rangle_\nu$

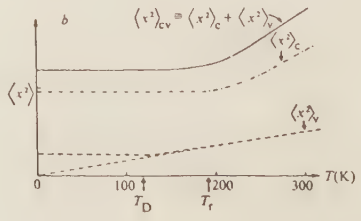


Abb. 5.12
$\langle x^2 \rangle$-Werte aus Röntgenstrukturmessungen

b) Parak [36] mißt mit der Mößbauerspektroskopie ein $\langle x^2 \rangle_M$, die mittlere Quadratische Abweichung des Resonanzkerns (^{57}Fe) am Spermwal-Myoglobin.

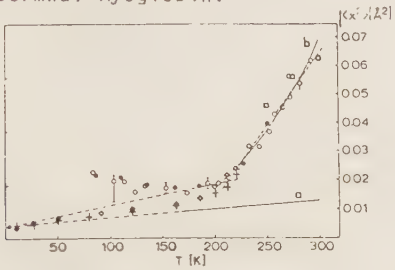


Abb. 5.13
$\langle x^2 \rangle$-Werte ermittelt mit der Mößbauerspektroskopie

Neben der Temperaturabhängigkeit nach Abb. 5.13 wurden am Myoglobin Mößbauerspektroskopische Messungen mit verändertem Wassergehalt (gebundenes Wasser) der Proteinhülle gemacht: Die Beweglichkeit des Eisens, ausgedrückt durch $\langle x^2 \rangle_M$, wird mit sinkendem Wasseranteil geringer.

c) Von Singh, Parak et al [38] wurden dielektrische Messungen im Mikrowellenbereich an MetMb-Kristallen durchgeführt.
Speziell interessierte macn sich für die Relaxationszeit des im Kristall vorhandenen Wassers.
In dieser Arbeit wird zunächst nachgewiesen, daß das gesamte im Kristall vorkommende Wasser (≈ 400 Moleküle H_2O/Mb) als gebundenes Wasser aufzufassen ist, und ähnliche Eigenschaften wie das gebundene Wasser an der Oberfläche von Mb und Hb in wässrigen Lösungen hat, das bereits von Pennock und Schwan [88] mit dielektrischen Messungen nachgewiesen wurde. Insbesondere wurde dann die o.g.

Relaxationszeit τ temperaturabhängig von 100-300K bestimmt.

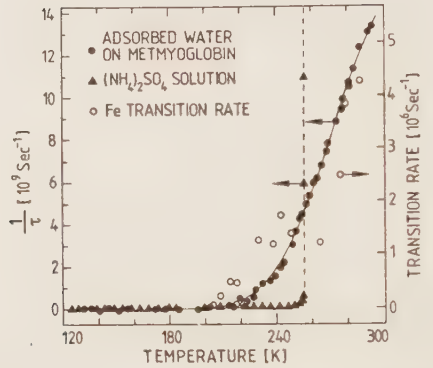


Abb. 5.14
1/τ-Werte aus dielektrischen Messungen

Parak weist auf das fast identische Temperaturverhalten von τ aus den dielektrischen Messungen, den Mößbauerwerten und den röntgenspektroskopischen Werten der Abb. 5.12-5.14 hin.
Seine Erklärung ist, daß das Proteinmolekül und das gebundene Wasser ein stark gekoppeltes System darstellen, die Kinetik des gebundenen Wassers (τ,η) beeinflußt wesentlich das dynamische Verhalten des gesamten Proteins.
Als Mechanismus wird hierbei angenommen, daß durch Bewegungen der Dipolmomente der Wassermoleküle lokale Fluktuationen des elektrischen Feldes hervorgerufen werden. Dieses bewirkt eine Modulation der Potentialbarriere zwischen den oben beschriebenen SUbzuständen und so eine Erhöhung der Beweglichkeit (ausgedrückt durch $\langle x^2 \rangle_c$, in Abb. 5.12).
Die so beschriebenen Messungen werden sinnvoll ergänzt durch die am spingelabelten Hb durchgeführten ESR-Messungen:

d) Steinhoff [7] bestimmt an $MetHb_{SL}$-Kristallen aus den mit stationären ESR-Messungen gewonnenen Spektren (im X-Band und im K-Band) mittels eines Computerfitprogramms sehr genau die Elemente des A-Tensors.

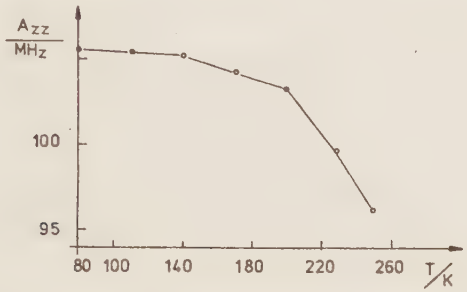


Abb. 5.15

A_{zz}-Berechnungen aus stationären ESR-Spektren nach Steinhoff- (unveröffentlicht)

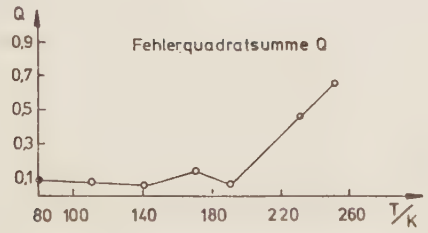


Abb. 5.16

Fehlerquadratsumme Q des FIT's

Für das Fitprogramm wird dabei ein Festkörpermodell des Hb_{SL}-Kristallpulvers benutzt, d.h. Rotationsbewegungen der Moleküle oder des Spinlabels haben auf die Spektrenform keinen Einfluß.

$\tau_C >> 1/\delta\omega$

τ_C = Rotationskorrelationszeit des Moleküls (oder des beweglichen Spinlabels)

$\delta\omega$ = Linienbreite des ESR-Spektrums

Betrachtungen der g- und A- Tensorelemente in Verbindung mit der Standardabweichung der FIT-Kurve von den gemessenen Spektren (Abb. 5.16), die für Temperaturen >200K deutlich ansteigen, weisen auf eine erhöhte Beweglichkeit des Spinlabels hin.
Diese Annahme wird unterstützt durch Computersimulationen [5], die zeigen, daß die stationären Hb_{SL} ESR-Spektren bei höheren Temperaturen >200K durch zusätzliche "Wackelbewegungen" des Spinlabels erklärt werden können.

Man kommt mit höheren Temperaturen in den Flüssigkeitsbereich:

$\tau_C >> 1/\delta\omega$

Beim Hb_{SL} haben die eingeschränkten Wackelbewegungen des Spinlabels im ruhenden Kristall ähnliche Wirkung auf die Spektrenform wie die Rotation des ganzen (paramagnetischen) Moleküls in Flüssigkeit.
Wie in Kap. 3.5 bereits angesprochen wurde, lassen sich T_1-Effekte im letztgenannten Bereich durch ein molekulares Störfeld $H_1(\Omega)$ erklären: Molekülrotationen oder Spinwackelbewegungen in Verbindung mit anisotropen g- oder A- Tensor können (zusätzliche) Spin-Gitter Übergänge und damit T_1-Effekte bewirken.

Die T_1-Abhängigkeit dieses Prozesses läßt sich qualitativ richtig nach dem BPP-Modell beschreiben:

$$1/T_1 \sim \frac{\tau_R}{1+\omega^2\tau_{R2}}$$

$\omega \equiv$ ESR-Lamorfrequenz

$\tau_R \equiv$ Rotationskorrelationszeit

Die beim Hb interessierenden Rotationskorrelationszeiten τ_R des Spinlabels liegen, wie Plewa mittels Computersimulation zeigen konnte [5], im Bereich 10^{-7}-10^{-8} s.
Als Abschätzung erhält man

$$\omega\tau_R >> 1$$

und damit die Beziehung zwischen T_1 und der Kinetik des Spinlabels im gemessenen Temperaturbereich:

$$1/T_1 \sim 1/\tau_R$$

Dieses ist mit experimentellem Ergebnis $1/T_1 \sim T_0$ verträglich, nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten folgt:

$$1/\tau_R \sim e^{-\Delta G/RT}$$ mit ΔG freie Aktivierungsenthalpie

Nicht geklärt ist zur Zeit die Abhängigkeit von τ_R von der Temperatur sowie der Einfluß der Dynamik des gesamten Proteins auf das τ_R des Spinlabels.

6.6.4 Zusammenfassung der T_1-Messungen am Hamoglobin

Es liegt die Vermutung nahe, daß eine in Abb. 5.12-5.14 gemessene höhere Beweglichkeit von Hb- oder Mb-Teilen, wie des zentralen Eisens oder polarer Seitenketten - welche Ursache sie auch immer haben mögen - auch eine höhere Beweglichkeit des Spinlabels bedeuten.
Ein solcher Zusammenhang würde dann die gemessenen T_1-Effekte von Hb_{SL} interpretierbar machen:

a) Nach dem von Parak vorgeschlagenen Modell des Einflusses des gebundenen Wassers auf die Beweglichkeit $1/\tau_R$ von Pro-

teinteilen ist zu entnehmen, daß diese mit dem Wassergehalt zunimmt.

Die ESR-T_1-Messungen des Hb_{SL} in flüssiger Phase reihen sich somit folgerichtig in die Messungen der DK, der Röntgenstruktur- sowie der Mößbauermessungen ein.

Eine quantitative Untersuchung der T_1-Werte in Abhängigkeit vom (gebundenen) Wasseranteil könnte die Frage nach dem von Parak postulierten wichtigen Einfluß des gebundenen Wassers für diese Kinetik klären helfen.

b) Mit mehreren unabhängigen Meßmethoden wurde nachgewiesen, daß für Temperaturen oberhalb eines Bereiches 200-500K die Beweglichkeit bestimmter Proteinteile markant zunimmt. Stationäre ESR-Messungen und Computersimulationen belegen, daß dieses auch für eingeschränkte Bewegungen ("Wackelbewegungen") des Spinlabels am Hb zutrifft.

In diesem Bereich ändern sich damit die wirksamen Relaxationsprozesse von (nicht bestimmten) Festkörperrelaxationen zum Bereich, in dem ein Mechanismus der anisotropen Rotationsbewegung Einfluß hat.

Ein Abnehmen der Steigung der Relaxationsraten $1/T_1$ beim Obergang vom Festkörper zum Bereich anisotroper Rotationsbewegung wurde von anderen Autoren, z.B. von Brown [in 18] bei Anthracene-d_{10}-radical Anion im Lösungsmittel Methyltetrahydrofuran beobachtet.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Konzeption und dem Aufbau einer gepulsten Elektronenspinresonanzapparatur, mit deren Hilfe man nach dem Prinzip der Sättigungserholung (saturation recovery) dynamische T_1-Messungen durchführen kann.

In der Literatur liegen bislang nur sehr wenige dynamische ESR-T_1 Messungen vor, man weiß jedoch, daß sich mit stationären Methoden (cw-Sättigungsmessungen) gewonnene T_1 (effektiv) Werte erheblich von den dynamischen T_1-Werten unterscheiden können, da unterschiedliche Relaxationswege vorliegen [41, 42, 18].

T_1-Messungen mit der Spin-Echo-Methode lassen sich bei den biophysikalisch interessierenden Stoffen wie Protein-SL wegen ihrer breiten, durch Anisotropie des Moleküls hervorgerufenen Spektren nicht durchführen. Die im Rahmen dieser Arbeit an spingelabelten Hämoglobin vorgenommenen temperatur- und konzentrationsabhängigen Messungen sind, soweit bekannt, die ersten systematischen T_1-Messungen an Biomolekülen überhaupt.
Besonders hohe Anforderungen an die Empfindlichkeit und Langzeitstabilität der Apparatur stellten hierbei die durchgeführten T_1-Messungen an spingelabelten Hämoglobin in wässriger Lösung, die erst durch einige neuartige technischen Verbesserungen möglich wurden.
Das Grundkonzept einer phasenkohärenten saturation recovery Apparatur mit der Methode einer Pumpphasentastung zur Unterdrückung von T_2-Signalanteilen wurde nach einem Vorschlag von Hyde übernommen.

Technische Neuerungen wurden bei dieser Pumpphasentastung sowie der Signalverstärkung und der Signalauswertung vorgenommen. Die Funktions- sowie die Wirkungsweise einer Mikrowellenkompensationsbrücke zur Störunterdrückung der großen gepulsten Pumpleistung wurde ausführlich theoretisch wie praktisch dargelegt.

Hierzu wurde das von der PIN-Schaltdiode erzeugte Spektrum und dessen am Probenresonator reflektierter Anteil berechnet. Nach Rücktransformation dieses Reflexionsspektrums in den Zeitbereich erkennt man, daß die Kompensationsbandbreite der Mikrowellenbrücke für die angestrebte Zeitauflösung bis zu Zeiten $\tau \approx 10^{-7}$ s ausreicht, wie auch das Experiment zeigt.
Zur präzisen Signalauswertung wurde mit dem Bau eines Interfaces die Möglichkeit einer ONLINE-Datenübertragung auf einen Kleincomputer geschaffen, um so mit diesem durch ein 256-Punkte-Fitverfahren auch noch stark verrauschte Relaxationskurven auswerten und graphisch darstellen zu können.
Diese technischen Maßnahmen erwiesen sich als besonders hilfreich zur sofortigen Entdeckung überlagerter T_2-Effekte oder anderer systematischer Fehler wie Temperaturschwankungen, Verstärkerübersteuerungen oder Resonanzfehlabgleich.
Erwartet man neben der zu messenden T_1-Relaxation noch ein T_2-Signalanteil mit $T_2 > 10^{-7}$s, so kann dieses T_2 gleichzeitig durch die Wahl eines bestimmten Pulsprogrammes (0^o, 180^o Pumpphase) detektiert werden, wie an Beispielen gezeigt wurde.

Dieses bedeutet, daß der Funktionsbereich gegenüber einer Spin-Echo-Apparatur keineswegs eingeschränkt ist, sondern durch die Möglichkeit der T_1-Messung bei $T_2 > 10^{-7}$ s größer ist.

In diesem Zusammenhang wurde eine neue kinetische Methode zur Messung von T_2 vorgestellt, die nach einem einfachen Zwei-Zustands-Modell nach Bloembergen für homogene (Lorenz)-Linien eine gute Übereinstimmung mit den im Zeitbereich direkt gemessenen T_2-Werten (free-induction decay) zeigt.

Es werden hierzu die Anfangsamplituden des saturation-recovery Signales in Abhängigkeit von einer variablen Pumppulsdauer T_p gemessen; T_2 läßt sich hiermit im Bereich $T_2 << T_1$ ($T_2 \leq 5 \cdot 10^{-7}$ s) technisch einfacher bestimmen als das direkte free-induction-decay Signal.

An ersten temperaturabhängigen Messungen röntgenbestrahlter Aminosäuren wird die Funktionsweise der Apparatur, speziell der Kompensationsbrücke und der AFC im Temperaturbereich von 170-330K aufgezeigt und einige mögliche Relaxationsmodelle diskutiert.

Bei Messungen am spingelabelten Hämoglobinpulver konnte ein temperaturabhängiger kinetische Effekt, der bereits von Parak und anderen Autoren mit unabhängigen Methoden (Mößbauereffekt, Röntgenstrukturanalyse und dielektrischen Messungen) gefunden wurde, an den gemessenen T_1-Werten ebenfalls beobachtet werden.

Nach Parak hat das an das Protein gebundene Wasser eine entscheidende Funktion für die Dynamik einzelner Proteinteile.

Eine gleichartige Abhängigkeit der Menge des gebundenen Wassers auf die Spin-Gitter Relaxationszeit wurde ebenfalls gefunden, die Annahme eines (direkten oder indirekten) Einflusses des gebundenen Wassers auf die Dynamik des Spinlabels würde das Parak-Modell unterstützen.

Weitere Messungen sind hier jedoch erforderlich und geplant.

8. Anhang

A 1 Die allgemeine Lösung der Bloch-Gleichung

Mit der Trennung der Variablen:

$$dY = f(t) \cdot g(Y)dt$$

wird
$$\int_{y(t_1)}^{y(t_2)} \frac{dY'}{g(Y')} = \int_{t(1)}^{t(2)} f(t)dt$$

Behandelt man I wie eine Zahl, bekommt man folgende formale Lösung:

$$g(m) = ((\omega_1 m_{z\infty}) - Im)dt$$

$$\int_{m(o)}^{m(t)} \frac{dm'(t)}{\omega_1 m_{z\infty} - Im'(t)} = \int_{o}^{t} dt'$$

Mit der Substitution:

$$x = \varphi(t)$$

$$dx = \dot{\varphi}(t)dt$$

$$\int f(x)dx = \int f(\varphi(t)) \cdot \dot{\varphi}(t)dt$$

wird:

$$x = a - Im'(t) = \varphi(t) \qquad a = \omega_1 m_\infty$$

$$\frac{dx}{dt} = -I \qquad dx = -Idm$$

$$f(x) = 1/x$$

$$-\frac{1}{I}\int_{m(o)}^{m(t)} \frac{-Idm'}{\varphi(t)} = -\frac{1}{I}\int_{x(t=o)}^{x(t)} \frac{dx}{x} = \frac{1}{I} \ln\left(\frac{a-Im(t)}{a-Im(o)}\right) = t$$

$$m(t) = I^{-1}a - \exp(-It)\,(I^{-1}a - m(o))$$

Nach Einsetzen und Umformen:

$$m(t) = \exp(-It)\cdot(m(o) - \omega_1 I^{-1} m_\infty) + \omega_1 I^{-1} m_\infty$$

A 2 Berechnung der Eigenwerte

$I' = U\ I\ U^{-1} = \lambda_n \delta_{mn}$ wird von rechts mit U multipliziert

$I'U = U\ I$

ergibt ein homogenes Gleichungssystem für die Matrixelemente U_{lm}

$$\sum_m U_{lm} I_l \delta_{mn} = I_l U_{ln} = \sum_m I_l \delta_{lm} U_{mn}$$

$$= I'_{lm} U_{mn} = \sum_m U_{lm} I_{mn}$$

oder das Gleichungssystem:

$\sum_m \{I_{mn} - I_l \delta_{mn}\} U_{lm} = 0$ mit $I_l = \lambda_l$,

Eigenwerte von I'

wird nur erfüllt, wenn:

$\det \{I_{mn} - \lambda_l \delta_{mn}\} = 0$

A 3 Berechnung des Parameters x

$$I_{32} = -b^3 - b\omega_2 x + bx^2 + \omega_1 bx$$

$= b(x^2 + (\omega_1 - \omega_2)x - b^2) = 0$ wenn U, U^{-1} diagonalisieren

$$x = \left(\frac{\omega_2 - \omega_1}{2}\right) + \frac{1}{2}\sqrt{(\omega_1 - \omega_2)^2 - 4b^2}$$

A 4 Berechnung von $m_Y(t)$ bei exakter Resonanz ($\delta\omega = 0$)

Einsetzen von $\lambda_{1,2,3}$, m(o) in(2.25) :

$\Delta \cdot m_Y(t)/m_{Z\infty} =$

a) $\{ Y_o \ (b^2 e^{-\lambda_2 t} - x^2 e^{-\lambda_3 t})$

$= Y_o e^{-at} \ (b^2 e^{\varphi t} + x^2 e^{\varphi t})$

b) $+ \quad \{ z_o \quad (xbe^{-\lambda_3 t} - xbe^{\lambda_2 t})$

$= \quad z_o xbe^{-at} \quad (e^{-\varphi t} + e^{\varphi t})$

c) $+ \quad \frac{\omega_1 bx}{\lambda_3} - \frac{\omega_1 bx}{\lambda_3} e^{-\lambda_3 t} - \frac{\omega_1 bx}{\lambda_2} + \frac{\omega_1 bx}{\lambda_2} e^{-\lambda_2 t}$

$= \quad \omega_1 bx \, (\frac{1}{\lambda_3} - \frac{1}{\lambda_2}) - \omega_1 bx \, e^{-at} \, (\frac{e^{-\varphi t}}{\lambda_2} - \frac{e^{\varphi t}}{\lambda_3})$

$= \quad \omega_1 bx \, (\exp^{-at} \{ \frac{e^{-\varphi t}}{\lambda_2} - \frac{e^{\varphi t}}{\lambda_3} \} - (\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_3})$

A 5 Näherung für φ bei $(\omega_1-\omega_2)^2 \gg 4b^2$

$\varphi = \frac{1}{2} \sqrt{a-\varepsilon} \qquad a = (\omega_1-\omega_2)^2 \; ; \; \varepsilon = 4b^2$

$\sqrt{1-\varepsilon} = 1-\frac{1}{2}\varepsilon \ldots$ oder $\sqrt{a \pm \varepsilon} = \sqrt{a} \; (1 \pm \frac{\varepsilon}{2a}) = \sqrt{a} \pm \frac{\varepsilon}{2\sqrt{a}}$

$\varphi \approx \frac{1}{2} \, ((\omega_2-\omega_1) \cdot (1-\frac{4b^2}{2(\omega_2-\omega_1)^2}))$

$\approx \frac{1}{2} \, (\omega_2-\omega_1) - \frac{b^2}{(\omega_2-\omega_1)}$

A 6 Näherung für $m_Y(t)$ bei kleinen b und $T_1 \gg T_2$.

$\omega_1 = 1/T_2 \; ; \; \omega_2 = 1/T_2$

Bestimmung des $\lambda\mu$:

$\lambda_1 = \omega_2$ und nach (2.24)

$\lambda_{2;3} = a \pm \varphi$

$\lambda_{2;3} = a \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\omega_1-\omega_2)^2-\varepsilon}$ Nach Näherungsformel A 5

$= a \pm \frac{1}{2} \, (\omega_2-\omega_1) - \frac{b^2}{(\omega_2-\omega_1)}$

$$\lambda_2 = \omega_2 - \frac{b^2}{\omega_2} \approx \omega_2$$

$$\lambda_3 = \omega_1 + \frac{b^2}{\omega_2}$$

mit $x = \lambda_3 - \omega_1 \rightarrow x = \frac{b^2}{\omega_2}$ mit $x^2 \ll b^2$

und $\Delta = b^2 - x^2 \approx b^2$

Die Näherungen für die $\lambda\mu$, x, Δ und T_1, T_2 werden in (26) eingesetzt:

$m_{\dot{Y}}(t)/m_{Z\infty}$ =

a) $\frac{1}{b^2} \quad (Y_o(b^2 \; e^{-t/T_2} - x^2 \; e^{-(1/T_1+b^2T_2)t}))$

mit $x^2 \ll b^2$

$\approx \frac{1}{b^2} \quad (Y_o(b^2 \; e^{-t/T_2}) = Y_o \; e^{-t/T_2}$

b) $\frac{1}{b^2} \; z_o b^2 T_2 b(-e^{-t/T_2} + e^{-(1/T_1+b^2T_2)t})$

c) $\frac{1}{b^2} \frac{b}{T_1} \; b^2T_2 \; (\frac{1}{\frac{1}{T_1}+b^2T_2} - \frac{1}{T_1+b^2T_2} \cdot e^{-(\frac{1}{T_1}+b^2T_2)t}$

$- T_2 + T_2 \; e^{-t/T_2}) \qquad \Big| \cdot \frac{T_1}{T_1}$

$= bT_2 \qquad (\{\frac{1}{1+b^2T_2T_2} \; (1 - e^{-(1/T_1+b^2T_2)})$

$- T_2T_1 \qquad (1 - e^{-t/T_2} \qquad)\}$

b + c:

bT_2 wird aus b und c ausgeklammert

a + b + c ergibt mit

$$k = e^{-t/T_2} \quad , \quad l = e^{-(1/T_1+b^2T_2)t}$$

$$m_Y(t)/m_{z\infty} = y_o \cdot k$$

$$+ bT_2 \{ -z_o k + z_o l$$

$$+ \frac{1}{1+b^2T_1T_2} (1-l)$$

$$- T_1T_2 \quad (1-k) \}$$

(1-k) geht hierbei im Gegensatz zu (1-l) sehr schnell gegen 0.

$$m_Y(t)/m_{z\infty} = Y_o \cdot k$$

$$+ 1/\{1+b^2T_1T_2\} + bT_2 \quad (z_o - \frac{1}{1+b^2T_1T_2}) \cdot l - z_o k$$

A 7 Bestimmung der Eigenwerte außerhalb der Resonanz ($\delta\omega \neq 0$)

$$\begin{vmatrix} \omega_2-\lambda & -\delta\omega & 0 \\ \delta\omega & \omega_2-\lambda & -b \\ 0 & b & \omega_1-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\omega_2-\lambda \cdot \{(\omega_2-\lambda)(\omega_1-\lambda)+b^2\}$$

$$+ \delta\omega \ (\delta\omega(\omega_1-\lambda) = 0$$

Es wird $\omega' = \omega_1-\lambda$ eingeführt und $\lambda = \omega_1 - \omega'$ eliminiert.

$$(\omega_2+\omega'-\omega_1)^2\omega' + (\omega_2+\omega'-\omega_1)b^2 + \delta\omega^2\omega'$$

mit $\omega_1 \ll \omega_2$ und ω' zusammenfassen:

$$\approx \{(\omega_2+\omega')^2 + \delta\omega^2 + b^2\} \omega' + \omega_2 b^2 = 0$$

$$\omega' \approx - \omega_2 b^2 / \{ (\underbrace{\omega_2 + \omega'}_{\approx 0})^2 + \underbrace{b^2}_{\approx 0} + \delta\omega^2 \}$$

$b^2 \ll \omega_2$ und $\omega' \ll \omega_2$

$$\omega_1 - \lambda = - \omega_2 b^2 / \{ {\omega_2}^2 + \delta\omega^2 \}$$

$$\lambda = (\omega_2 b^2 + \omega_1 {\omega_2}^2 + \omega_1 \delta\omega^2) / \{ {\omega_2}^2 + \delta\omega^2 \}$$

A 8 Berechnung der Übergangsmatrixelemente

Für den Gleichgewichtsfall setzt man:

$[H_o, \rho_o] = 0$

$[H_1, \rho_o] \simeq 0$

$\Gamma_\Omega \quad \rho_o = 0$

Im folgenden müssen alle vorkommenden Matrixelemente berechnet und ihre Bedeutung diskutiert werden. Hierzu werden außerdem folgende Rechenregeln benötigt:

$\langle - | A | + \rangle = A_\lambda$ für Operatoren A

$\langle + | A | - \rangle = A_\lambda^*$

$\langle \pm | A | \pm \rangle = A_\pm$

$\omega_+ - \omega_- = \omega_\lambda$

$\langle - | \varepsilon | + \rangle = d e^{i\omega t}$

Für die Nichtdiagonalelemente erhält man:

a)

$\langle -|H_0|-\rangle\langle -|\chi\ |+\rangle \Rightarrow \omega_- \cdot \chi_\lambda$

$\langle -|H_0|+\rangle\langle +|\chi\ |+\rangle \Rightarrow 0$

$-\langle -|\chi\ |-\rangle\langle -|H_0|+\rangle \Rightarrow 0$

$-\langle -|\chi\ |+\rangle\langle +|H_0|+\rangle \Rightarrow \omega_t \cdot \chi_\lambda$

$\} -(\omega_+ - \omega_-)\chi_\lambda = -\omega_\lambda \chi_\lambda$

Es handelt sich um die Übergangsenergie des isotropen Anteils H_0, die mittleren Terme verschwinden wegen $\langle \pm|H_0|\pm\rangle = 0$

$\langle +|H_0|-\rangle\langle -|\chi\ |-\rangle \Rightarrow 0$

$\langle +|H_0|+\rangle\langle +|\chi\ |-\rangle \Rightarrow \omega_+ \chi_\lambda^*$

$-\langle +|\chi\ |-\rangle\langle -|H_0|-\rangle \Rightarrow \omega_- \chi_\lambda^*$

$-\langle +|\chi\ |+\rangle\langle +|H_0|-\rangle \Rightarrow 0$

$\} (\omega_+ - \omega_-)\chi_\lambda^* = \omega_\lambda \chi_\lambda^*$

b)

$\langle -|\varepsilon|-\rangle\langle -|\chi|+\rangle \Rightarrow 0$

$\langle -|\varepsilon|+\rangle\langle +|\chi|+\rangle \Rightarrow de^{i\omega t}\chi_+$

$-\langle -|\chi|-\rangle\langle -|\varepsilon|+\rangle \Rightarrow de^{i\omega t}\chi_-$

$-\langle -|\chi|+\rangle\langle +|\varepsilon|+\rangle \Rightarrow 0$

$\} de^{i\omega t}(\chi_+ - \chi_-)$

Es handelt sich um die durch das MW-Feld induzierte Emission und Absorption unter Sättigung.

c)

ρ_p verhält sich formal wie χ und liefert den Beitrag:

... $\} de^{i\omega t}(\rho_{o+} - \rho_{o-})$

A 9 Die Rücktransformation der reflektierten Spannung in den Zeitbereich

Eine direkte Transformation des Produktes $S_F^*(\omega)\cdot\rho^*(\omega)$ erscheint zu kompliziert, man benutzt zweckmäßigerweise folgende Eigenschaft des Fourier-Integrals (Faltungssatz) [54, 55]

$$f_1(\omega)\cdot f_2(\omega) \overset{F}{\Rightarrow} f_1(t)*f_2(t)$$

D.h. eine Multiplikation im Frequenzbereich ist gleichbedeutend mit einer Faltung im Zeitbereich, die Faltung ist dabei folgendermaßen definiert:

$$f(t) = f_1(t)*f_2(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(t')\cdot f_2(t-t')dt'$$

Es ist bekannt:

$$f_1(t) = \gamma(t)\cdot(1-e^{-t/\tau_s})\cdot\cos\omega_o t$$

für die Einschaltflanke, mit:

$$\gamma(t) = \begin{cases} 0 \text{ für } t < 0 \\ 1 \text{ für } t \geq 0 \end{cases}$$

Eine Multiplikation mit $\cos\omega_o t$ bedeutet im Frequenzbereich eine Verschiebung um ω_o auf der Frequenzachse (s. Beispiel Gleichrichtung)(Abb. 4.17).

Für die Faltung reicht also die Betrachtung von:

$$f_1(t') = \gamma(t)\,(1-e^{-t/\tau_s})$$

Weiterhin ist bekannt:

$$f_2(\omega) = \frac{Q_o^2(n-\frac{1}{n})^2 - i2Q_o(n-\frac{1}{n})}{4 + Q_o^2(n-\frac{1}{n})^2}$$

für $\Delta\omega = \omega - \omega_o \ll \omega_o$

wird

$$(\eta - \frac{1}{\eta}) = 2\,\frac{\Delta\omega}{\omega_o} \qquad \text{und mit } \frac{Q_o}{\omega_o} = \tau_R$$

$$f_2(\omega) = \Delta\omega \left(\frac{\Delta\omega - i(\frac{1}{\tau_R})}{\Delta\omega^2 + (\frac{1}{\tau_R})^2} \right) = \Delta\omega \cdot A(\Delta\omega)$$

Die Fouriertransformierte von $A(\Delta\omega)$ ist bekannt [56]:

$$A(\Delta\omega) \overset{F}{\Rightarrow} A(t) = \gamma(t)\, e^{-t/\tau_R}$$

Man weiß jedoch:

$$A(t) = \int d\omega\, e^{i\omega t} A(\omega)$$

$$A'(t) = \int d\omega\, e^{i\omega t} A(\omega)\cdot(i\omega)$$

Hiermit kennt man $f_2(t)$:

$$f_2(t) = -iA'(t) = -i[\gamma'(t) - \frac{1}{\tau_R}\gamma(t)]\, e^{-t/\tau_R}$$

$$= -i[\,\delta(t) - \frac{1}{\tau_R}\gamma(t)]\, e^{-t/\tau_R}$$

Es soll zunächst untersucht werden, wie der Resonator auf eine ideal treppenförmig eingeschaltete Leistung reagiert.

$$f_{11}(t) = \gamma(t)$$

Man berechnet das Faltungsintegral:

$$f_{11}(t) * f_2(t) = f_a =$$

$$-i \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(t')\, [\delta(t-t') - \frac{1}{\tau_R}\gamma(t-t')]\, e^{-(t-t'/\tau_R}\, dt'$$

Die Multiplikation mit -i zeigt an, daß ein Phasensprung von 90^o stattfindet.

$f_a(t) =$

$$-i\,\gamma(t) \qquad +i + \frac{1}{\tau_R}\, e^{-t/\tau_R} \int_0^\infty \gamma(t-t')\, e^{t'/\tau_R}\, dt'$$

$$= -i\,\gamma(t) \qquad +i\gamma(t)\, \frac{1}{\tau_R}\, e^{-t/\tau_R} \int_0^t e^{t'/\tau_R}\, dt'$$

$$= -i\,\gamma(t) \qquad +i\gamma(t) - i\gamma(t)\, e^{-t/\tau_R}$$

$$f_a(t) = i\gamma(t)\, e^{-t/\tau_R}$$

Dieses ist das im Zeitbereich zu beobachtende Einschwingen des Resonators (Bei Anpassung und in Resonanz $\omega=\omega_o$)

Als nächstes interessiert der Einfluß der Schaltflanken

$$f_{12}(t) = \gamma(t)\, e^{-t/\tau_s}$$

Man berechnet wiederum das Faltungsintegral:

$f_b(t) = f_{12}(t) * f_2(t) =$

$$-i \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(t')\, e^{-t'/\tau_s} \cdot \left[\delta(t-t') - \frac{1}{\tau_R}\,\gamma(t-t')\right] e^{-(t-t')/\tau_R}\, dt'$$

$$f_b(t) = -i\, e^{-t/\tau_R} \cdot \gamma(t)\, e^{-t\left(\frac{1}{\tau_s} - \frac{1}{\tau_R}\right)}$$

$$+i\, e^{-t/\tau_R} \int_0^\infty e^{-t\left(\frac{1}{\tau_s} - \frac{1}{\tau_R}\right)} \frac{1}{\tau_R}\,\gamma(t-t')\, dt'$$

$$= -i\gamma(t)e^{-t/\tau_R}[e^{-t(\frac{1}{\tau_s}-\frac{1}{\tau_R})} - \int_o^t e^{-t(\frac{1}{\tau_s}-\frac{1}{\tau_R})}\frac{1}{\tau_R}\gamma(t-t')dt)]$$

Mit $\tau_s \ll \tau_R$ erhält man:

$$f_b(t) = -i\gamma(t)\,[e^{-t/\tau_s} + \frac{\tau_s}{\tau_R}\,[e^{-t/\tau_s} - e^{-t/\tau_R}]]$$

Der erste Term stellt den totalreflektierten Einschaltpuls dar, der zweite Term besagt, daß ein Teil der Energie der Schaltflanken - nämlich der spektrale Anteil um ω_o - in den Resonator gelangt, und mit dessen Zeitkonstante ausschwingt.

Um jetzt die Reaktion auf eine mit der Zeitkonstante eingeschaltete Treppenfunktion

$$f(t) = \gamma(t) \cdot [1 - e^{-t/\tau_s}] = f_{11}(t) - f_{12}(t)$$

zu untersuchen, nutzt man das Distributivgesetz der Faltungsalgebra aus:

$$f(t) = (f_{11}(t) - f_{12}(t) * f_2(t)$$

$$= f_{11}(t) * f_2(t) - f_{12}(t) * f_2(t)$$

$$= f_a - f_b$$

$$f(t) = -i\gamma(t)\,[(1 + \frac{\tau_s}{\tau_R})\,(e^{-t/\tau_r} - e^{-t/\tau_s})]$$

Im Zeitbereich treten also zwei Exponentialfunktionen mit der schnellen Zeitkonstante τ_s und der langsameren τ_R als Summe auf, jedoch wirkt sich hautpsächlich letzterer auf den Nachweis von T_1 aus.

A 10 Der systematische Abgleich der Kompensationsbrücke

1. Die Nachweisleistung wird mit A1 auf 40 dB = 1 µW gestellt, Pumpleistung und Vorspannung werden maximal geschlossen (ΔA5, S 1).

2. ΔA6 ist geöffnet, ΔA7 auf maximale Dämpfung geregelt, d.h. der Referenzzweig ist abgeschaltet.

3. Das Klystronnetzgerät (HP 716 B) wird auf Frequenzmodulation gestellt, so daß auf einem Nachweisoszillographen das Bild einer Klystronmode erscheint.

4. Mit der mechanischen Klystronfrequenzjustierung wird jetzt die Resonanzstelle des Resonators R1 bis auf das Modenmaximum geregelt (s. Abb. 4.14a).

5. Mit dem Anpaßstift MS1 wird die maximale Anpassung eingestellt, hierbei wird nach einer groben Voranpassung das Klystronnetzgerät auf unmodulierten Betrieb (ω-Betrieb) gestellt. Die Einstellempfindlichkeit wird durch Erhöhung der Nachweisleistung auf 10 mW ≙ ΔA1 = 0 dB erheblich vergrößert (anschließend wird ΔA1 wieder auf 40 dB gestellt).

6. ΔA7 wird geöffnet und mit dem Phasenschieber $\Delta\varphi 7$ wird eine Phasenlage 180^{o} zum anderen Brückenzweig eingestellt.
   Liegen Frequenz, Güte und Anpassung von R2 nicht zufällig richtig, so ist i.A. ein Bild nach Abb. 4.14b zu beobachten, es handelt sich i.W. um die Reflexionskurve $\rho'(\nu)$ (verzerrt durch die Klystronmode und die fehlende Vorspannung).

7. Zunächst wird mit dem Stift QS die Resonanzfrequenz an die von R1 angeglichen, danach mit GS die Güte und zum Schluß die Anpassung MS2.
   Diese Einstellungen sind alternierend 2-4 mal nach Erhöhung der Leistung an $\Delta\varphi 1$ zu wiederholen, wobei es u.U. nötig sein kann, $\Delta\varphi 7$ mit zu verändern.

A 11 Schaltung des Interfaces

Das benutzte Chip MC 6821 von Motorola, ein Peripheral Interface Adapter (PIA), ist der leistungsfähigere Nachfolgetyp des 6820 und mit dem auch im PET verwendeten 6520 (6521) von Rockwell Pin-kompatibel.
Der MC 6821 ist in zwei unabhängige Abschnitte A und B gegliedert, in denen jeweils Steuerregister (CRA, CRB), Datenrichtungsregister (DDRA, DDRB), Outputregister (ORA, ORB), Interrupt-Status-Steuerung und Ein- und Ausgangspuffer vorhanden sind, die einzeln programmiert oder gelesen werden können.

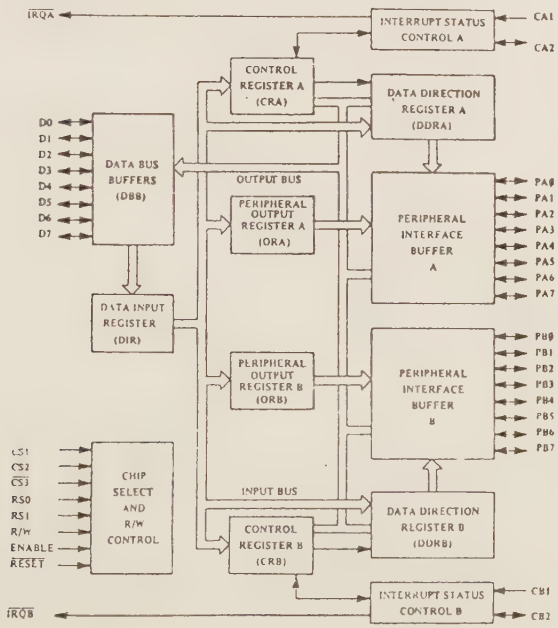


Abb. A 1 Innere Organisation des MC 6821 [62]

zu Bild A 1 :

Die Anschlüsse PAØ - PA7 , PBØ - PB7 werden entsprechend der Peripherie auf die verschiedenen Gerätsbuchsen verteilt. Ist Interrupt- oder Handshakebetrieb vorgesehen, müssen auch noch CA1, CA2, CB1, CB2 und IRQA, IRQB angeschlossen werden.

Ein Chip wird aktiviert, wenn CS1 und CS2 auf H und $\overline{CS3}$ auf L liegen; die einzelnen Register werden dann mit RSØ und RS1 ausgewählt. Diese Registerauswahl übernehmen die beiden niederwertigen Bits eines Programmwortes, die Cipsauswahl wird über die Bits 3, 4, 5 und 6 und einem BCD-zu-Dezimal Decoder 7442 getroffen (Abb. A 2). Bit 7 steuert über den Read/Write (R/W) Anschluß die Richtung der Datenübertragung. Das höchstwertige Bit 8 kann dazu verwendet werden, über Reset ($\overline{RES}$) die Register aller Chips bei Initialisierung eines Laufes auf einen definierten Anfangszustand zu setzen.
In diesem sind alle Verbindungsleitungen zur Peripherie Eingangsleitungen. Durch Verbindung der Leitung Enable (E) mit dem Clock-Impuls der CPU werden die Chips getaktet.

Der IEC-Bus kann ohne weiteres nach Inaktivierung des Interfaces durch Eingabe eines Programmwortes mit einer am 7442 nicht belegten Adresse, jedoch nicht gesetztem Bit 7 (d.h. Write-Zustand der PIAs), weitere externe IEC-Norm-Geräte, wie Floppy oder Drucker bedienen.

Die Zustände der als Ausgang programmierten Leitungen bleiben erhalten, auch wenn das Chip nicht über $\overline{CS3}$

aktiviert ist. Dieses ermöglicht eine Aufrechterhaltung von Schaltzuständen in der Peripherie, auch während andere Daten gelesen oder ausgegeben werden.
Die bidirektional durch das Read/Write-Signal geschalteten Leitungstreiber 74365 ermöglichen eine einwandfreie Funktion des Systems auch mit längeren Verbindungskabeln (typ. 2-3 Meter).
Sollen Daten ins DDR oder OR geschrieben werden, so wird zunächst über ein ungerades Programmwort (RSØ = H) das zuständige Steuerregister angewählt.
Bit 3 der Datenleitung bestimmt dann die Auswahl DDR oder OR, die übrigen Datenbits steuern Handshake- und Interruptbetrieb.

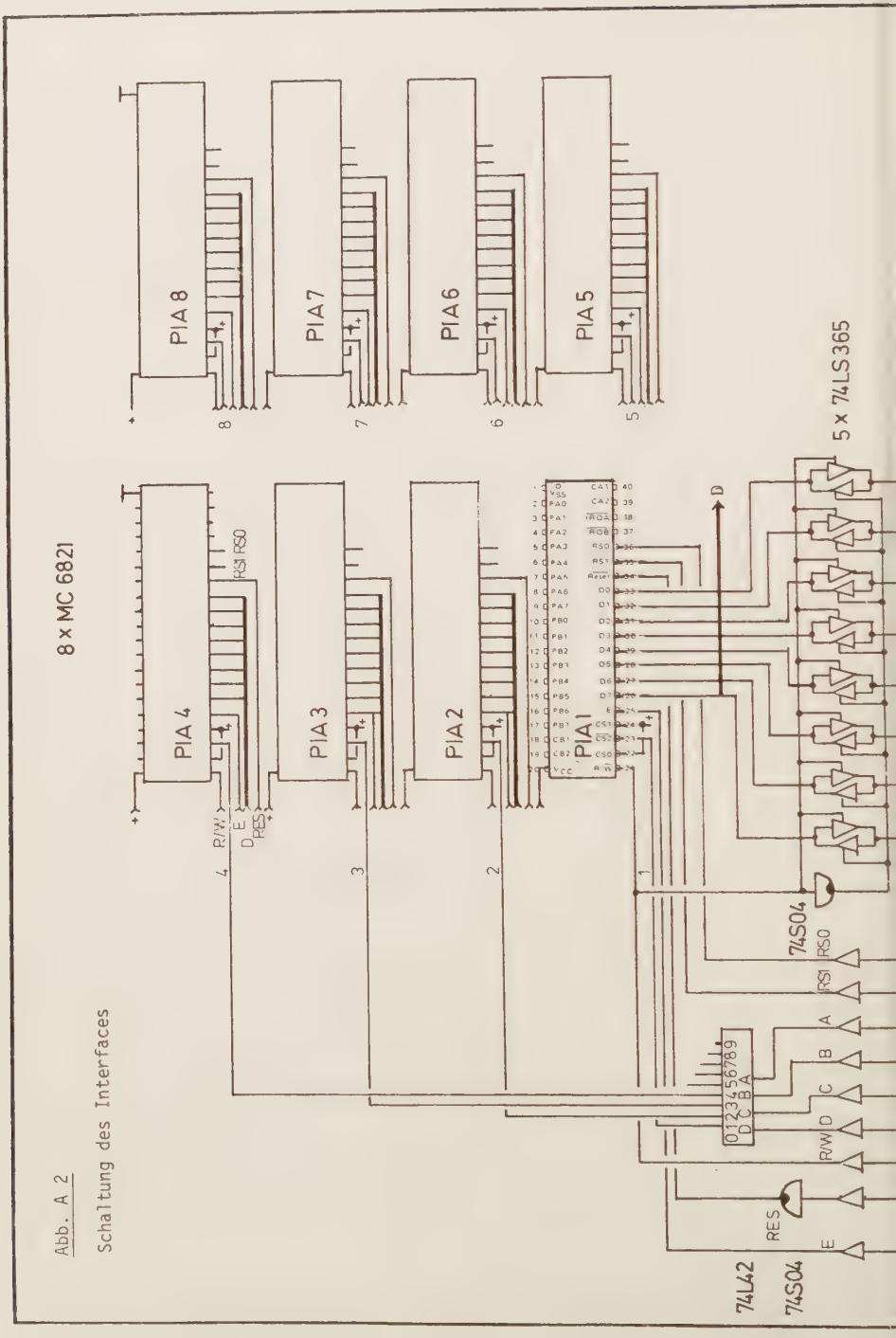


Abb. A 2

Schaltung des Interfaces

Programmwort		Anschluß PIAs	
Bit 1	----------	RSØ	
Bit 2	----------	RS1	
Bit 3	----------	A	
Bit 4	----------	B	
Bit 5	----------	C	--- $\overline{CS3}$
Bit 6	----------	D	
Bit 7	----------	R/W	
Bit 8	----------	$\overline{RES}$	

Tab. A 3 Zuordnung der Programmbits zu PIA-Anschlüssen

Das PIA wird durch Anlegen eines Programm- und eines Datenwortes gesteuert, die gleichzeitig oder nacheinander (Datenwort zuletzt) angelegt werden können. Hierzu als Beispiel: Programmieren der 8 Ein-Ausgänge des Abschnitt A vom Chip 1 zu Ausgangsleitungen:

Schritt	Programmwort	Datenwort
1.	ØØØØ Ø1Ø1	XXXX XØXX
	-Bit 3 wählt Chip 1 aus -Bit 1 addressiert CRA	-nicht gesetztes Bit 3 im CRA bewirkt unter 2. Adressierung des DDRA -Die Zustände der Bits 1. u. 2, 4-8 beeinflussen Handshake- u. Interrupt-Leistungen Einzelh. siehe Datenblatt
2.	ØØØØ Ø1ØØ	1111 1111
	-nicht gesetztes Bit 1 in Verb. mit nicht ges- Bit 3 im CRA bewirkt Adressierung des DDRA	-jedes gesetzte Bit bestimmt die entspr. Leitung zur Ausgangsleitung (hier 8 Ausgänge)
3.	ØØØØ Ø1Ø1	XXXX X1XX
	-Bedeutung wie unter 1.	-gesetztes Bit 3 im CRA bewirkt unter 4. Adressierung des ORA
4.	ØØØØ Ø1ØØ	1Ø1Ø 1Ø1Ø
	-nicht gesetztes Bit 1 in Verb. mit gesetztem Bit 3 im CRA bewirkt Adressierung des ORA	-Bitmuster wird an den 8 Ausgängen ausgegeben

Beim PET 2001 wird das Programmwort über den User-Port, Adr. 59471 ausgegeben, während das Datenwort über den IEC-Bus Adr. 59426 ausgegeben und auch gelesen werden kann (Adr. 59424), sofern im Programmwort Bit 7 gesetzt wurde [66].

A 12 Basic Programm

a) Steuerung der Datenübertragung

b) Fit-Programm

c) Plot-Programm

```
3 REM DAS RECHNE-PROGRAMM AB ZEILEN-       NUMMER 340 SPEICHERN
4 REM ZU DRUCKENDE INFORMATION A$          ZUWEISEN
5 REM GOSUB200 BEWIRKT DRUCK AUF SCHIRM    UND DRUCKER
6 REM IM RECHNE-PROGRAMM VERBOTENE         VARIABLENNAMEN SIND :
7 REM A,B,I UND TBZ
10 DIMTBZ(255):FORI=0TO255:TBZ(I)=40:NEXTI:POKE59468,14
20 FORI=32TO93:READTBZ(I):NEXTI:FORI=193TO218:READTBZ(I):NEXTI:TBZ(160)=61
30 DATA61,40,142,101,106,110,102,42,115,114,103,157,51,63,41,54,14,22,9,1,6,10
40 DATA11,2,1,15,150,50,100,57,0,154,109,135,131,116,118,126,149,148,130,143
50 DATA156,127,122,132,125,138,158,159,134,146,124,117,133,147,116,162,108
60 DATA100,40,0,35,31,19,18,26,49,48,30,43,56,27,22,32,25,38,58,59,34,46,24
70 DATA17,33,47,16,62,8
90 TBZ(13)=39:TBZ(17)=37:TBZ(18)=111:TBZ(19)=39:TBZ(20)=60:TBZ(29)=61
100 TBZ(141)=39:TBZ(145)=36:TBZ(146)=111:TBZ(147)=39:TBZ(148)=60:TBZ(157)=60
120 POKE59459,255:SA=59471:D=59426:RE=59424:U=0
122 M1=251:R1=239:S1=223:E1=191:POKE59459,255
124 A1=0:H1=255:C1=4:Q1=15:F1=247:D1=10:Z1=2:U1=1
130 POKESA,5:POKEU,0:POKESA,6:POKEU,127:POKESA,5:POKEU,255
135 POKESA,7:POKEU,0:POKESA,6:POKEU,0:POKESA,7:POKEU,255:POKESA,6
138 AA=39:GOSUB330:AA=23:GOSUB320
140 B=0:A=45:GOSUB320
150 GOTO339
200 A$=A$+CHR$(13)
201 PRINTA$
202 FORI=1TOLEN(A$)
210 A=ASC(MID$(A$,I,1))
220 A=TBZ(A)
230 IFA[100THEN270
240 A=A-100:IFB=1THEN300
250 AA=44:GOSUB320:B=1:GOTO300
270 IFB=0THEN300
280 AA=45:GOSUB320:B=0
300 AA=A:GOSUB320:NEXTI:RETURN
320 POKESA,7:POKED,255:POKESA,70
325 IFPEEK(RE)=0THEN325
330 POKESA,5:POKED,4:POKESA,4:POKED,AA:POKED,AA+64
335 RETURN
339 REM
400 REM***STEUERUNG DES FABRITEK***
404 N=3:M=254
408 DIMA1(M):DIMA2(M):DIMA3(M):DIMB(256):DIMYY(256)
410 T3=TI:DIMD(M):DIMX(N):DIMSX(N):DIMS(N,N):DIMT(N,N)
420 N=3:M=254
500 GOSUB5000:GOSUB1000:GOSUB4000:GOSUB5100
510 GOSUB5014:GOSUB1000:GOSUB4000:GOSUB5100:GOTO510
1000 REM***DATENFIT***
1002 REM DIE MIT * BEZEICHNETEN VARIABLEN
1003 REM MUESSEN IM PROGR. BELEGT WERDEN:
1004 REM *M = ANZAHL DER MESSWERTE
1005 REM *N = ANZAHL DER KOEFFIZIENTEN
1006 REM *A(M,N) = FUNKTIONENSYSTEM
1007 REM *B(I) = MESSWERTE
1008 PRINT:PRINT"Daten werden berechnet seit:"+TI$+"          nicht stoeren !!"
1017 M1=251:R1=239:S1=223:E1=191:POKE59459,255
1020 IFMOD[OTHEN1500
1040 A2(0)=1:FORI=1TOM:A1(I)=1:A2(I)=A2(I-1)+B(I):A3(I)=I:NEXTI
1099 REM    *** NORMALMATRIX ***
1100 FORI=1TON
1110 FORJ=1TON
1120 H=0
1130 FORK=1TOM
1131 ONJGOTO1132,1133,1134
1132 U1=A1(K):GOTO1135
1133 U1=A2(K):GOTO1135
1134 U1=A3(K):GOTO1135
1135 ONJGOTO1136,1137,1138
1136 U2=A1(K):GOTO1140
1137 U2=A2(K):GOTO1140
1138 U2=A3(K):GOTO1140
1140 H=H+U1*U2
1150 NEXTK
1160 S(I,J)=H
1170 S(J,I)=H
1180 NEXTJ,I
```

```
1180 NEXTJ,I
1199 REM   *** INVERSION ***
1200 T(N,N)=1/S(N,N)
1210 IFN=1THEN1500
1220 FORK=2TON
1230 FORI=KTON
1240 H=S(I,K-1)/S(K-1,K-1)
1250 FORL=KTON
1260 S(I,L)=S(I,L)-S(K-1,L)*H
1270 NEXTL,I,K
1280 FORL=1TON
1290 K=N-L+1
1300 FORJ=1TOK
1310 I=K-J+1
1320 H=0
1330 IFI=KTHENH=1
1340 IFI=NTHEN1390
1350 I1=I+1
1360 FORLL=I1TON
1370 H=H-S(I,LL)*T(LL,K)
1380 NEXTLL
1390 T(I,K)=H/S(I,I)
1400 T(K,I)=T(I,K)
1410 NEXTJ,L
1499 REM   *** KOEFFIZIENTEN ***
1500 FORI=1TON
1510 H=0
1520 FORJ=1TON
1530 FORK=1TOM
1532 ONJGOTO1533,1534,1535
1533 U3=A1(K):GOTO1540
1534 U3=A2(K):GOTO1540
1535 U3=A3(K):GOTO1540
1540 H=H+T(I,J)*U3*R(K)
1550 NEXTK,J
1560 X(I)=H
1570 NEXTI
1599 REM   *** FITFUNKTION ***
1600 G=0
1610 FORK=1TOM
1620 H=0
1630 FORI=1TON
1632 ONGOTO1633,1634,1635
1633 U3=A1(K):GOTO1640
1634 U3=A2(K):GOTO1640
1635 U3=A3(K):GOTO1640
1640 H=H+U3*X(I)
1650 NEXTI
1660 D(K)=H
1670 G=G+B(K)*(B(K)-D(K))
1680 NEXTK
1699 REM   *** STANDARDFEHLER ***
1700 SIG=SQR(ABS(G)/(M-N))
1710 FORI=1TON
1720 SX(I)=SQR(T(I,I))*SIG
1730 NEXTI
1999 REM   *** AUSGABE ***
2000 A$="uuuuuuuuuuuuuu":GOSUB200
2005 A$="Messung vom       :"+DA$:GOSUB200
2010 A$="Uhrzeit           :"+TI$:GOSUB200
2020 A$="Zeit/Adresse      :"+TD$+" nS":GOSUB200:SIG$=STR$(SIG)
2025 A$="Frequenz          :"+FR$+" GHz":GOSUB200
2028 B$=STR$(SIG):GOSUB2100:SIG$=B$
2030 A$="Standardabweichung:"+SIG$+"u":GOSUB200
2032 X3=-1/X(2):X1=X(3)*X3:X2=X(1)-X1:X3=X3*TD:X4=X3*2*!*FR
2034 F1=ABS(A(3)/A(2)!2)*SX(2)+ABS(1/X(2))*SX(3)
2036 F2=SX(1)+F1:F3=TD*SX(2)/X(2)!2:F4=FR*2*!*F3
2040 B$=STR$(X1):GOSUB2100:X1$=B$:F$=STR$(X2):GOSUB2100:X2$=B$
2041 B$=STR$(X3):GOSUB2100:X3$=B$:B$=STR$(X4):GOSUB2100:X4$=B$
2042 B$=STR$(F1):GOSUB2100:F1$=B$:F$=STR$(F2):GOSUB2100:F2$=B$
2043 B$=STR$(F3):GOSUB2100:F3$=B$:B$=STR$(F4):GOSUB2100:F4$=B$
2046 A$="uu  FITPARAMETER :                STANDARDFEHLER :"+"u":GOSUB200
2048 A$="  Offset/ rel        :  "+X1$+F1$:GOSUB200
2050 A$="  Amplitude/ rel     :  "+X2$+F2$:GOSUB200
2052 A$="  Zeitkonstante/ rel :  "+X3$+F3$:GOSUB200
2054 REM A$="  Resonatorgueto    :  "+X4$+F4$:GOSUB200
2080 RETURN
2100 BW=VAL(B$):BW=BW*1.00001:B$=STR$(BW)
2105 IFABS(VAL(B$))[.01THEN2150
2110 IFABS(VAL(B$))]1E+10THEN2150
2120 BW=VAL(B$)*1.E+15:B$=LEFT$(STR$(BW),5):BW2=VAL(RIGHT$(STR$(BW),3))-15
2130 B$=B$+"E"+LEFT$(STR$(BW2),1)+"0"+RIGHT$(STR$(BW2),1)+"   "
2140 RETURN
2150 B$=LEFT$(B$,5)+RIGHT$(I$,4)+"    ":RETURN
4000 END------"LOF----------------
```

```
 4000 REM------PLOT----------
 4030 REM***FORMAT:E(1)-Y UND E(4)-X
 4035 E(1)=4:E(4)=9
 4040 REM***PUNKTOTICHTE:1.TX(1):2.TX(2)
 4045 TX(1)=1:TX(2)=4
 4060 AA=23:GOSUB320
 4070 A$="uuuu                Logarithmische Darstellung":GOSUB200
 4080 A$="                    ....=Messwerte":GOSUB200
 4090 A$="                    ++++=Fitwerte":GOSUB200
 4100 A$="2.5+lu":GOSUB201
 4110 X$(0)="2.5":X$(1)="2.0":X$(2)="1.5":X$(3)="1.0":X$(4)="0.5":X$(5)="0. "
 4120 S$(1)="!lu":S$(2)="+lu":S$(4)="-":S$(5)="+"
 4150 FORK3=1TO4STEP3
 4160 FORK=1TO5
 4170 FORK2=1TO2
 4180 S$(3)="olll"+X$(K)+"u"
 4190 S="uuul1111111"+E$+" s"+CHR$(13)+"ooorrr":GOSUB201:GOSUB4500:RETURN
 4500 REM -----FUNKTIONSPUNKTE---------
 4510 FORI=1TO255:YY(I)=(LOG(ABS((B(I)-X1)/X2))/5.756)+1:NEXTI
 4515 IM=-INT(5.8/X(2)):IFIM]200THENIM=200
 4516 AA=7:GOSUB320
 4517 AA=21:FORI=1TO4:GOSUB320:NEXTI
 4520 FORI=1TO2
 4525 AA=29:FORI=1TO2:GOSUB320:NEXTI
 4530 SX=0:SY=0:XX(0)=0:YY=0
 4540 EY=((E(1)+1)*140):SY(1)=41:SY(2)=57
 4545 ZX=TX(I2)*0.4*(E(4)+1)-1
 4555 AA=44:GOSUB320
 4560 FORI=1TOIMSTEPTX(I2)
 4570 DY=INT((YY(I)*EY)-SY)
 4580 DD=ABS(DY):SY=SY+DY
 4610 IFDY]0THENAA=21:FORJ=1TODY:GOSUB320:NEXTJ
 4620 IFDY[0THENAA=20:FORJ=1TODD:GOSUB320:NEXTJ
 4630 AA=SY(I2):GOSUB320
 4635 AA=29:FORJ=0TOZX:GOSUB320:NEXTJ:NEXTI
 4640 AA=20:FORJ=1TOSY:GOSUB320:NEXTJ
 4650 A$=CHR$(13)+"rrrr":GOSUB201
 4655 AA=20:FORI=1TO4:GOSUB320:NEXTI
 4657 FORI=1TO255:YY(I)=(I*X(2)/5.756)+1:NEXTI
 4660 NEXTI2:AA=45:GOSUB320:AA=23:GOSUB320:RETURN
 5000 REM***DATENAUSGABE DES FABRITEK***
 5004 PRINT"bitte Datum eingeben!":INPUTD$
 5006 PRINT"Bitte Uhrzeit eingeben!":INPUTTI$
 5007 POKE5A,17:POKEU,0:POKESA,16:POKEU,0:POKESA,17:POKEU,255
 5008 POKESA,19:POKEU,0:POKESA,18:POKEU,255:POKESA,19:POKEU,255:POKESA,18
 5010 POKEU,255
 5011 V=1
 5012 PRINT"Zeit/Adresse in nS:":INPUTTD:TD$=STR$(TD):TD=TD*10!(-9)
 5013 PRINT"Frequenz/ GHz":INPUTFR:FR$=STR$(FR):FR=FR*10!9
 5014 PRINT"READOUT auf PRINT/STOP gestellt? (J/N)":INPUTA$:IFA$[]"J"THEN5014
 5016 M1=251:R1=239:S1=223:E1=191:POKE59459,255:T1=TI
 5017 A1=0:H1=255:C1=4:Q1=15:F1=247:D1=10:Z1=2:U1=1
 5019 POKEU,R1:POKEU,H1:PRINT:PRINT"uDatenuebertragung laeuft seit:"+TI$
 5020 FORI=A1TOH1:POKESA,17:POKEU,H1:POKESA,80:U=A1:V=(PEEK(RE)ANDZ1)-U1
 5024 POKESA,18:POKEU,F1:POKEU,H1:FORJ=A1TOC1:POKESA,17:POKEU,H1:POKESA,80
 5030 W=W+INT((Q1-(PEEK(RE)ANDQ1))*10!(C1-J)):POKESA,18
 5032 POKEU,F1:POKEU,H1:NEXTJ:B(I)=V*W:NEXTI
 5035 T2=TI:FORI=1TOH1
 5040 PRINTI;"-";B(I)
 5045 NEXTI
 5050 PRINT"TRANSFERZEIT:";(T2-T1)/60;"SEC"
 5060 PRINTB(255);"AUFADDITIONEN"
 5090 RETURN
 5100 PRINT"uuNeue Daten? Alte Daten loeschen? (D/L)
 5102 POKESA,17:POKEU,0:POKESA,16:POKEU,0:POKESA,17:POKEU,255
 5104 POKESA,19:POKEU,0:POKESA,18:POKEU,255:POKESA,19:POKEU,255:POKESA,18
 5110 INPUTA$
 5112 IFA$="D"THENRETURN
5114 IFA$="L"THEN5120
 5116 END
 5120 POKESA,18:POKEU,251:POKEU,191:POKEU,191:POKEU,191:POKEU,223:POKEU,255
 5130 PRINT"ualtes Spektrum ist geloeschtluu":RETURN
READY.
```

[1] Abragam, A.: The principles of Nucelar Magnetism. Oxford University Press 1961

[2] Abragam, A.; Bleaney, B.: Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions. Clarendon Press, Oxford 1970

[3] Berliner, L.J.: Spin Labeling, Academic Pres,, New York 1976

[4] Freed, J.H.; Bruno, G.V.; Polnaszek, C.E.: J. Phys. Chem., 75, 3385 (1971)

[5] Plewa, J.: ESR-Spinlabelspektern unter dem Einfluß einer zusammengesetzten stochastischen Bewegung (Diplomarbeit). Ruhr-Universität Bochum 1980

[6] Hubbel, W.L.; McConnell, H.M.: J. Am. Chem. Soc., 93 (1971)

[7] Steinhoff, H.-J.: Die Bestimmung von g - und A-Tensoren aus ESR - Pulsspektren mittels Anpassungsrechnung (Diplomarbeit). Ruhr-Universität Bochum 1980

[8] Bloch, F.: Phys. Rev., 70, 7, (1946)

[9] Ernst, H.; Anderson, H.L.: Rev. Sci. Instr., 37, 93 (1966)

[10] Davis, C.F., Jr.; Strandberg, M.W.P.; Kyhl, R.L.: Phys. Rev., 111, 1268 (1958)

[11] Bowers, J.D.; Mims, W.B.: Phys. Rev., 115, 285 (1959)

[12] Krüger, G.J.: Z. Naturforsch. A 24, 560 (1969)

[13] Brändle, R.; Krüger, G.J.; Müller-Warmuth, W.: Z. Naturforsch., 25 a, 1 (1970)

[14] Krüger, G.J.: Adv. Mol. Relaxation Proc., 3, 235 (1972)

[15] Scott, P.L.; Jeffries, C.D.: Phys. Rev., 127, 32 (1962)

[16] Semenov, A.G.; Khmelinskii, V.E.: Instrum. Exp. Techn, 5, 1173 (1967)

[17] Brown, I.M.: J. Chem. Phys., 58, 4242 (1973)

[18] Time Domain Electron Spin Resonance (Hrsg.: Kevan, L.; Schwarz, Robert M) John Wiley & Sons, New York 1979

[19] Bloembergen, N.; Purcell, E.M.; Pound, R.V.: Phys. Rev., 73, 679 (1948)

[20] Huisjen, M.; Hyde, J.S.: Rev. Sci. Instrum., 45, 669 (1974)

[21] Percival, P.W.; Hyde, J.S.: Rev. Sci. Instrum., 46, 1522 (1975)

[22] Atkins, P.W.; McLaughlan, K.A.; Percival, P.W.: Mol. Phys., 25, 281 (1973)

[23] Clough, S.; Scott, C.A.: J. Phys. C1, 919 (1968)

[24] Portis, A.M.; Teaney, D.T.: J. Appl. Phys. 29, 1602 (1958); Phys. Rev. 116, 838 (1959)

[25] Teaney, D.T.; Klein, M.P.; Portis, A.M.: Rev. Sci. Instrum. 32, 271 (1961)

[26] Franconi, C.: Rev. Sci. Instr. 41, 148 (1970)

[27] Franconi, C.: N.A.T.O.Grant no. 294: Progress Report, 1968; Final Report, 1971

[28] Witte, A.: Induktionsanordnungen in der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (Dissertation) Ruhr-Universität Bochum 1971

[29] Redhardt, A.: Z. angew. Phys., 13, 3 (1961)

[30] Feher, G,: Electron Paramagnetic Resonance with Applications to Selected Problems in Biology. Gordon and Breach, New Yorl 1970

[31] Swartz, H.M.; Bolton, J.R.; Borg, D.C.: Biologigal Applications of Electron Spin Resonance. John Wiley & Sons, New York 1972

[32] Franconi, C.: Magnetic Resonances in Biological Research, New York 1971

[33] Wertz, J.E.; Bolton, J.R.: Electron Spin Resonance: Elementary Theory and Practical Applications. New York 1972

[34] Schoffa, G.: Elektronenspinresonanz in der Biologie. Verlag G. Braun, Karlsruhe 1964

[35] Ayscough, P.B.: Electron Spin Resonance in Chemistry. Methuen, London 1967

[36] Parak, F.: J. de Physique, 41, 1 (1980)

[37] Frauenfelder, H.; Petsko, G.A.; Tseroglou, D.: Nature, 280 (1979)

[38] Singh, G.P.; Parak, F.; Hunklinger, S.; Dransfeld, K.: Phys. Rev. Lett., 47, 685 (1981)

[39] Grauert, H.; Fischer, W.: Differential- und Integralrechnung II. Springer-Verlag, Berlin 1968

[40] Sillescu, H.: Kernmagnetische Resonanz. Springer Verlag, Berlin 1966

[41] Brill, A.S.; Chin, C.I.; Walker, T.C: Mol. Phys., 29, 2 (1974)

[42] Provotorov, B.N.: Sov. Phys. JETP 15, 611 (1962)

[43] Freed, J.H.: J. Phys. Chem., 78, 1155 (1974)

[44] Maruani, J.: J. Mag. Reson. 7, 207 (1972)

[45] Maruani, J.; Kite, T.M.; Korn, J.-P.; Gille, X.: Mol. Phys. 36, 1261 (1978)

[46] Jaynes, E.T.: Phys. Rev., 98, 4 (1953)

[47] Karimov, Yu.S.; Stryukov, V.B.; Shchegolev, I.F.: Theor. Exp. Chem., 3, 4 (1967)

[48] Bracht, A.; Eufinger, B.R.; Neumann, H.J.; Niephaus, G.; Redhardt, A.; Schlitter, J.: FEBS Lett., 114, 1 (1980)

[49] Low, W.: Paramagnetic Resonanve. Bd. II, Academic Press, New York 1963

[50] Meinke, H.H.: Einführung in die Elektrotechnik höherer Frequenzen. 1. Bd.: Bauelemente und Stromkreise. Springer Verlag, Berlin 1965[2]

[51] Megla, G.: Dezimeterwellentechnik. Berliner Union, Stuttgart 1962[5]

[52] Vilbig, F.: Lehrbuch der Hochfrequenztechnik. Bd.1. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a.M. 1960[5]

[53] Feher, G.: Bell. Syst. Techn. J., 36, 449 (1957)

[54] Marko, Hans: Methoden der Systemtheorie. Die Spektraltransformationen und ihre Anwendungen. Springer Verlag, Berlin 1977

[55] Unbehauen, R.: Systemtheorie. Eine Einführung für Ingenieure. R. Oldenbourg Verlag, München-Wien 1969

[56] Achilles, D.: Die Fourier-Transformation in der Signalverarbeitung. Kontinuierliche und diskrete Verfahren der Praxis. Springer Verlag, Berlin 1978

[57] Röder, R.: Impulsmess-System für die Elektronenspinresonanz-Fourier-Spektroskopie (Dissertation). Ruhr-Universität Bochum 1980

[58] Wilmshurst, T.H.: Electron Spin Resonance Spectrometers. Adam Hilger, London 1967

[59] Alger, Raymond S.: Electron Paramagnetic Resonance: Techniques and Applications. (Hrsg.: John Wiley and Sons) New York 1968

[60] Wallot, J.: Einführung in die Theorie der Schwachstromtechnik. Springer Verlag, Berlin 1948[5]

[61] Schneider, F.; Plato, M.: Elektronenspin-Resonanz. Verlag Karl Thiemig KG, München 1971

[62] Beckett, P.: Mikroprozessoren, Bd.1, Leinfelden, Oktober 1977

[63] Hardware-Handbuch, MCDS Microcomputer Datensystem GmbH, Darmstadt, Januar 1977

[64] KIM-1 Handbuch, MCDS Microcomputer Datensystem GmbH, Darmstadt, Januar 1977

[65] KIM-2/3/4 User Manual Expansion Modules, MCDS Microcomputer Datensystem GmbH, Darmstadt, September 1976

[66] Bedienungshandbuch PET 2001 und CBM 3001, Commodore, Neu Isenburg, Oktober 1979

[67] Doetsch, G.; Schäfke, F.W.; Tietz, H.: Mathematische Hilfsmittel des Ingenieurs, Teil 1 (Hrsg.: Sauer, R.; Szabo, I.) Springer Verlag, Berlin 1967

[68] Atkins, P.W.; Symons, M.C.R.: The Structure of Inorganic Radicals. An Application of Electron Spin Resonance to the Study of Molecular Structure. Elsevier, Amsterdam 1967

[69] Baker, J.W.; Nathan, W.S.: J. Chem. Soc., 1844 (1935)

[70] Huisjen, M.; Hyde, J.S.: J. Chem. Phys., 60, 1682 (1974)

[71] Hausser, v., K.H.: Z. Naturf., 14a (1959)

[72] Hausser, K.H.: Naturwiss., 47 (1960)

[73] Pake, G.E.; Estle, T.L.: The Physical Principles of Electron Paramagnetic Resonance. W.A. Benjamin, London 1973[2]

[74] Steinbuch, K.; Rupprecht, W.: Nachrichtentechnik. Springer Verlag, Berlin 1967

[75] Copeland, E.S.: Rev. Scient. Instum., 44, 4 (1973)

[76] Slichter, Charles O.: Principles of Magnetic Resonance (Hrsg.: Harper & Row), New York 1963

[77] Dickerson, R.E.; Geis, I.: Struktur und Funktion der Proteine, Verlag Chemie, Weinheim 1971

[78] Weissbluth, M.: Hemoglobin, Springer Verlag, Berlin 1963

[79] Perutz, M.F.: Nature, 228, 726 (1970)

[80] McConnell, H.M.; Deal, W.; Ogata, R.T.: Biochemistry, 8, 2580 (1969)

[81] Knowles, P.F.; Marsh, D.; Rattle, H.W.: Magnetic Resonance of Biomolecules. John Wiley & Sons, Lonson 1976

[82] Benesch, R.E.; Benesch, R.: Biochem., 1, 735 (1962)

[83] Perutz, M.F.: J. Chryst. Growth, 2 (1968)

[84] Giordano, M.; Martinelli, M.; Pardi, L.; Satucci, S.: J. Phys. C., 11, 893 (1978)

[85] Giordano, M.; Martinelli, M.; Pardi, L.; Santucci, S.: Mol. Phys., 42, 3 (1981)

[86] Torrey, H.C.: Phys. Rev., 92, 962 (1953)

[87] Kivelson, D.: J. Chem. Phys., 33, 1094 (1960)

[88] Pennock, B.E.; Schwan, H.E.: J. Phys. Chem., 73, 2600 (1969)

[89] Grant, E.H.: J. Chem. Phys., 26, 1575 (1957)

[90] Brown, I.M.; Sloop, D.J.: Rev. Scient. Instrum., 41, 12 (1970)

[91] Rengan, S.K.; Khakhar, M.P.; Brabhananda, B.S.; Venkataraman, B.: Pure Appl. Chem., 32, 287 (1972)

[92] Köksal, K.; Krüger, G.J.: Z. Naturforsch., 30a, 883 (1975)

[93] Freed, J.H.: J. Chem. Phys., 43, 2312 (1965)

[94] Neumann, H.J.: Messapparatur zur Bestimmung der komplexen DK von wässrigen Lösungen im Frequenzbereich um 10 GHz, Diplomarbeit, Bochum 1978

[95] Narasimhan, P.T.: J. Ind. Chem. Soc., 52, 275 (1975)

Lebenslauf

Name:	Hans-Jürgen Neumann
Adresse:	Auf dem Jäger 68 in 4630 Bochum 7
Geburtstag und -ort:	10.1.1951 in Bramsche
Eltern:	Friedrich Neumann, Vermessungs-angestellter Wilhelmine Neumann, geb. Hüntemeyer
Familienstand:	ledig
Schulbildung:	1957-1961 Volksschule in Pente 1961-1970 Gymnasium Carolinum in Osnabrück Ratsgymnasium in Osnabrück Mai 1970 Abitur
Hochschulstudium:	1971-1978 Studium der Physik an der Ruhr-Universität Bochum mit der Fachrichtung Biophysik April 1978 Diplom-Hauptprüfung
Berufstätigkeit:	Mai 1978 - Jan. 82 wiss. Assistent am Institut für Biophysik in Bochum

An dieser Stelle möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. A. Redhardt für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit sowie die vielen praktischen Ratschläge bedanken.

Außerdem danke ich Herrn Dr. Schlitter, mit dessen Hilfe viele theoretischen Probleme geklärt wurden.

Für den Bau einiger Elektronikkomponenten und die präzisen Ausführungen mechanischer Bauelemente bedanke ich mich bei Herrn Seyfarth, Herrn Lekhy und Herrn Thiede.
Herr Bassaris, Frau Gelfert und Frau Kasklioglou waren mir bei einigen chemischen Präparationen behilflich.

Schließlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts bedanken, die durch viele hilfreiche Anregungen, Diskussionen und aktive Unterstützung geholfen haben.